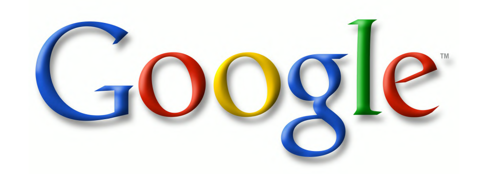
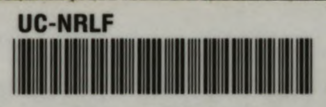
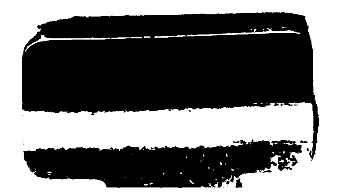



UC-NRLF
B 4 433 681





ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXLIII.

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

FÜNFTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

DREIUNDZWANZIGSTER BAND.

NEBST VIER FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1871.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERTDREIUNDVIERZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERTUNDNEUNZEHNTER.

NEBST VIER FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1871.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

I n h a l t

des Bandes CXLIII der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Zweites Stück.

(*Geschlossen am* 25. *Juli* 1871.)

Drittes Stück.

Viertes Stück.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von O. E. Meyer Bd. 142.

S. 494 Z. 5 v. u. lies: nach dem oberen und unteren Ende statt: nach dem oberen Ende

Zum Aufsatz von L. Boltzmann, Bd. 143.

S. 229 Z. 17 v. o. lies: wo bei mir, statt: wobei

1871. ANNALEN №. 5.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXLIII.

I. *Ueber einen Apparat zur Ermittelung der Gesetze des Luftwiderstandes; von K. H. Schellbach.*

Als Mitglied einer Commission, welche berufen worden war, um die Gesetze des Lichtwiderstandes für bestimmte technische Zwecke zu ermitteln, oder wenigstens ein Programm für die Anstellung zweckmäſsiger Versuche zu entwerfen, fand ich Veranlassung, mich sorgfältiger mit dem Probleme zu beschäftigen. Ich arbeitete hierbei ganz unabhängig von der Commission und erhielt auch von Sr. Ex. dem Hrn. Minister von Mühler und Sr. Ex. dem Hrn. Minister von Roon die nöthigen Mittel zur Fortsetzung meiner Privatarbeiten, wofür ich mich zum lebhaftesten Danke verpflichtet fühle.

Ich werde in dieser ersten Abhandlung hauptsächlich nur den von mir construirten Apparat beschreiben und eine vollständigere Mittheilung der gewonnenen Resultate einer späteren Arbeit vorbehalten.

In Fig. 1 Taf. I ist *AB* ein cylindrisches Gefäſs von verzinntem Eisenbleche, in dem sich ein groſser mit destillirtem Wasser gefüllter Glascylinder befindet, der von einem mit Flanell umwickelten Pappfutterale umgeben ist. In dem Wasser schwimmt eine hohle Messingkugel *C*, welche an einem Stabe das Gewicht *D* trägt. Auf der durch den Mittelpunkt der Kugel gehenden Verlängerung dieses Stabes ist bei *E* ein Glasstab *EF* aufgeschraubt, der bei *G* aus dem Deckel des Blechgefäſses herausragt. Die drei Gewichte *H*, welche auf Stäben verschoben werden können, die in *E* befestigt sind, dienen dazu den Stab *EF* senk-

recht zu stellen. Die Kugel mit ihren Ansätzen hat beiläufig ein Gewicht von 5 Kilogramm.

In Fig. 2 Taf. I sieht man in *F*, in einem gröfseren Maafsstabe, die Fortsetzung des Glasstabes *EF* der in Fig. 1 bei *F* abgebrochen werden mufste. Er trägt in *N* ein Niveau zwischen drei starken Drähten, auf denen die Scheibe *A* angebracht ist, in deren Mittelpunkt, genau senkrecht über dem Stabe *F*, ein kleiner cylindrischer Fortsatz befestigt ist, der oben in *B* einen kleinen kugelförmig ausgehöhlten Rubin trägt, um als Pfanne die Spitze eines Stahlstiftes *C* aufnehmen zu können. Auf das cylindrische Stäbchen *B* können vier Messingscheiben aufgeschoben werden, von denen die Figur bei *D* nur zwei darstellt. Die Gewichte dieser Scheiben betragen 10, 20, 40 und 80 Gramm.

Das bis jetzt beschriebene feste System werde ich künftig das Aräometer nennen. Es trägt noch bei *N* eine kleine Schale, welche zur Aufnahme von Gewichten bestimmt ist, aber in der Figur fehlt.

Die kleine Steinpfanne in *B* trägt, wie bereits bemerkt, die Spitze *C* eines Stahlstiftes *CS*, der in einem durchbohrten Stahlcylinder *ETGH* beweglich ist. Die Fig. 3 stellt einen Durchschnitt dieses Cylinders dar, in welchem dieselben Theile mit denselben Buchstaben wie in Fig. 2 bezeichnet worden sind. Die dünneren Axen *S* und *C* des Stahlstiftes werden durch zwei Rubinringe geführt, welche die Fig. 3 durch die Buchstaben *R* und *P* andeutet. Diese Ringe sind in kleine Stahlscheiben gefafst, welche auf ihren glatten Unterlagen leicht verschiebbar sind und durch vier Stellschräubchen *H* und *E* centrirt werden können. Diese Centrirung läfst sich nur genau ausführen, wenn diese Schrauben aufserordentlich feine Gewinde tragen. Die Centrirung geschieht mit Hülfe eines Mikroskops, welches an das Gestell angeschraubt werden kann, auf dem der ganze Apparat befestigt ist. Das Mikroskop ist in einer Hülse verschiebbar, deren Axe die Fortsetzung des Stahlstiftes *CS* bildet. Nimmt man die Axe aus dem Gefäfse *ETGH* heraus, nachdem der Deckel *C* entfernt worden ist,

und bringt über dem Ringe *P* auf dem Aräometer einen kleinen Glasspiegel an, so läfst sich demselben leicht eine solche Stellung geben, dafs er das Tageslicht durch die beiden Ringe *P* und *R* reflectirt. Das Mikroskop wird zunächst auf den Ring *P* eingestellt und mit Hülfe der Stellschrauben erreicht man es bald, dafs die Oeffnung des Ringes während der Drehung des Apparats, welche sich mit Hülfe der Darmsaite *KK* bewerkstelligen läfst, still zu stehen scheint. Ebenso läfst sich dann der Ring *R* centriren, nachdem der Deckel *C*, der ihn trägt, wieder auf das Gehäuse aufgesetzt worden ist.

Der stärkere Theil des Stahlstiftes *CS* (Fig. 3, Taf. I) trägt einen kleinen Cylinder *O*, welcher zugleich mit dem Stifte horizontal durchbohrt ist und einen federharten Stahlstab *MM* aufnehmen kann, der sich durch acht kleine Schrauben in *O* befestigten und mit ihrer Hülfe genau horizontal richten läfst. An die Enden des Stahlstabes *M* (Fig. 2 Taf. I) können die Träger *U* angeschraubt werden, auf welche die Luft ihren Widerstand ausüben soll, wenn der Apparat in Rotation versetzt worden ist.

Den Boden des Gefäfses *G* (Fig. 2) bildet ein starker Stahlring, der sich in die Arme *NN* fortsetzt, welche die Gabeln *VV* tragen. Dieser ganze Theil des Apparates ist später viel stärker gearbeitet worden als die Zeichnung angiebt. Die Gabeln bestehen aus Messing und sind innerhalb mit Stahlblech überzogen, welchem die Form einer Schraubenfläche gegeben worden ist, deren Axe mit der Axe des Stahlstiftes *CS* zusammenfällt. Um eine solche Schraubenfläche herzustellen, wurde ein starker Metall-Cylinder benutzt, dessen Durchmesser der Entfernung gleich war, welche die beiden Gabeln von einander haben sollten. In der Mitte war er durchbohrt, so dafs er mit sanfter Reibung auf die Büchse *GH* des Gehäuses aufgeschoben werden konnte, nachdem der Deckel *L* entfernt worden war. Die Peripherie des oberen Grundkreises dieses Cylinders war in Grade getheilt und an dem äufseren Mantel befanden sich die beiden Schraubenlinien eingeritzt, welche

1*

die inneren Seitenflächen der Gabeln bilden sollten. Die Gabeln waren dann nach der Krümmung dieser Linien geformt worden, und konnten durch starke Schrauben fest auf den Armen *NN* befestigt werden, so dafs sie sich genau an den Cylindermantel und an die auf ihn verzeichneten Schraubenlinien anschlossen. Die Gradtheilung auf dem Cylinder diente dazu, die beiden Gabeln genau diametral einander gegenüber zu stellen. Es wurden drei Paare solcher Gabeln benutzt; am häufigsten die in der Figur verzeichneten, deren Ansteigen 45° betrug, während bei einem zweiten Paare die Schraubenlinie $26^0\, 34' = \text{arc. tg}\ (\frac{1}{2})$ und bei einem dritten 90° mit dem Horizonte bildete.

Zwischen diesen Gabeln sind die kleinen Körper *QQ* beweglich. Sie sind in der Mitte durchbohrt, so dafs sie ohne Reibung auf den Stab *MM* aufgeschoben werden können. Kleine Schräubchen *x* dienten dazu sie am Fortgleiten zu hindern. Diese Körper tragen zu beiden Seiten der Durchbohrung in *rr* kleine Rollen, deren Stahlaxen in Rubinen laufen und aufserdem durch Steinplättchen am Verschieben gehindert sind. Jeder dieser Körper *Q* trägt also acht Rubinen. Die vorher erwähnten Schrauben, mit denen der Stab *M* (Fig. 3 Taf. I) an die Hülse *O* befestigt ist, dienen zugleich dazu den Stab zu richten und zu bewirken, dafs sich die Röllchen beider Körper zugleich an die Schraubenflächen der Gabeln anlegen. Man sieht nun leicht ein, dafs wenn der Apparat in Rotation versetzt wird, was auf eine später zu erklärende Weise mit Hülfe des Schnurlaufes *KK* geschehen konnte, die Flugscheiben *U* die Röllchen *Q* auf der Schraubenfläche der Gabeln hinunterschieben, wenn die Rotation von links nach rechts erfolgte und so vermittelst der Axe *CS* das Aräometer hinunterdrücken. Bei einer entgegengesetzten Drehung wird die Axe gehoben und das Aräometer steigt. Diese Senkung und Hebung der Axe und der an ihr befestigten Flugkörper geschieht offenbar mit einem aufserordentlich geringen Grade von Reibung, die nur in den Steinringen *P* und *R* und auf den glattpolirten Schraubenflächen der Gabeln

stattfinden kann. Weil der Stab *M* auf einer Schraubenfläche hingleitet, mufs natürlich das Gehäuse einen schiefen Einschnitt tragen, wie die Fig. 2 Taf. I bei *L* andeutet. Dieser Einschnitt ist jetzt weiter als die Figur angiebt, weil der Stab *M* auch bisweilen zwischen senkrechten Gabeln senkrecht auf- und absteigen sollte.

Um den Apparat möglichst unerschütterlich aufstellen zu können, waren zwei zolldicke nicht ganz gleich lange parallele eiserne Stangen durch die starke Seitenmauer eines Parterre-Zimmers geführt und durch eine eiserne horizontale Scheibe mit einander verbunden. Diese Scheibe stand noch durch eine dritte eiserne Stange mit der Fenstermauer in Verbindung. Mit Hülfe der sehr starken Schraube *O* (Fig. 2 Taf. I) wurde der Apparat auf einem Dreifufse befestigt, der auf der eisernen Scheibe ruhte und durch drei Stellschrauben gerichtet werden konnte. Ich hatte mich überzeugt, dafs die Erschütterung des Apparates durch vorüberfahrende Wagen äufserst gering war. Um die Bewegung der Spitze *S* der Axe beobachten zu können, war, etwa ein Meter von ihr entfernt, ein kleines Fernrohr aufgestellt, in dessen Focus sich ein kleines Glasmikrometer mit einer Theilung befand, wie sie die Fig. 4 Taf. I angiebt. Fünf und vierzig Grad der Peripherie des Mikrometers hatten eine Eintheilung in halbe Grade erfahren, damit auch die Richtung gemessen werden konnte, welche die Flugscheiben *UU* mit der Verticale bildeten. Später ist zu diesem Zwecke ein besonderer Apparat construirt worden, weil die Versuche über den Einflufs dieses Winkels auf die Gröfse des Luftwiderstandes nicht ohne Wichtigkeit sind. Das Fernrohr wurde so eingestellt, dafs man die Spitze *S* der Axe im Mittelpunkte des Mikrometers oder im Nullpunkte der Scale erblickte, wenn der Apparat in Ruhe war. Wenn das Aräometer um 20 Milligramm beschwert wurde, so sank die Spitze um einen Grad der Theilung herab, so dafs also eine Aenderung von 2 Mgr. des Gewichts des Aräometers mit der darauf ruhenden Axe und ihren Flugscheiben, abgeschätzt werden konnte.

Stand die Spitze der Axe im Nullpunkt und man nahm nun die 10 Gramm schwere Scheibe von dem Lager *B* fort, so hob das Aräometer die Axe empor. Wurden dann die Flugscheiben in Rotation versetzt, so drückte die senkrechte Componente des Luftwiderstandes die Axe herab, und wenn jetzt die Spitze *S* wieder im Mittelpunkte des Mikrometers stillstand, dann betrug diese Componente $10^{gr.}$ und man konnte die Gröfse dieses Druckes bis auf $\frac{1}{5000}$ ihres Werthes abschätzen. Offenbar mufste aber die Drehung der Flugscheiben bei einem solchen Versuche auch eine so gleichförmige seyn, dafs die Spitze wirklich im Nullpunkte still zu stehen schien. Mit Hülfe der vier Scheiben von 10, 20, 40 und 80 Grm. konnte also ein senkrechter Druck von 150 Grm. gemessen werden.

Es ist nun hier der Ort zu zeigen wie der Apparat in Bewegung gesetzt wurde und wie eine so gleichförmige Drehung der Axe hervorgebracht werden konnte. Es wurde Anfangs ein ziemlich einfaches Laufwerk benutzt. Ein Rad mit 80 Zähnen griff in einen Trilling ein, der 8 Triebstöcke enthielt. Der Trilling setzte ein gut construirtes Rad mit 180 Zähnen in Bewegung, die wieder in einen Trilling mit 25 Zähnen eingriffen, an dem ein Schwungrad befestigt war, welches mehrere Schnurläufe trug. Ueber die Trommel am ersten Rade war eine Hanfschnur gewikkelt, die über eine an der Decke des Zimmers befestigte Leitrolle ging und durch Gewichte, in Form von eisernen Scheiben, gespannt werden konnte. Diese Spannung liefs sich bis zu einem Centner steigern. Wenn das Laufgewicht die Höhe des Zimmers durchfallen war, hatte das Schwungrad etwa 700 Umdrehungen gemacht. Die Mittelpunkte der Schnurläufe des Schwungrades und der Flugscheiben standen ohngefähr ein Meter von einander ab. Ueber beide Rollen war eine sehr glatte Darmsaite geschlungen, welche in der Fig. 2 Taf. I durch *KK* angedeutet ist. Obgleich die Flugscheiben bei der Drehung als regulirender Windfang für das Laufwerk dienen konnten, so müfste doch die Bewegung des Schwungrades noch durch eine besondere

sehr einfache Bremsvorrichtung, welche der Beobachter mit der Hand regierte, während er die Spitze der Axe im Fernrohr beobachtete, regulirt werden.

Diese Bewegung des Apparates liefs sich mit der Hand und dem Auge so vollständig beherrschen, dafs die Spitze der Axe in jedem Punkte der Scale des Mikrometers festgehalten werden konnte und nur bisweilen ganz kleine Schwankungen machte. Es darf hierbei wohl bemerkt werden, dafs es vielfacher und langwieriger Versuche bedurft hat, ehe diese Regelmäfsigkeit der Bewegung hervorgebracht wurde, die um so schwieriger zu erreichen war, als bisweilen eine sehr langsame und dann wieder eine durch alle Grade steigende, selbst mehr als fünfzigmal schnellere Drehungen bewirkt werden mufsten. Offenbar würde unter diesen Bedingungen ein Laufwerk nicht construirt werden können, welches nur mit Hülfe eines Regulators seine Bewegung längere Zeit constant erhielte, selbst wenn auf seine Herstellung grofse Summen verwandt werden dürften.

Um die Zahl der Umdrehungen des Apparates zu bestimmen, war am Gehäuse unten bei *E* (Fig. 2 und 3 Taf. I) eine Schraube ohne Ende angebracht, welche in die Zähne des Rädchens *W* eingreift. Senkrecht gegen die Ebene des Rädchens war ein kleiner Stahlstift eingelassen, der in der Figur mit *z* bezeichnet worden ist. Dieser Stift drückte bei der Drehung des Rädchens die Feder *i* an die Schraube *b* an, so dafs auf diese Weise eine galvanische Kette geschlossen werden konnte, deren Poldrähte mit den Schrauben *a* und *c* in Verbindung standen, und durch Elfenbeinplättchen isolirt waren, bis die Feder *i* ihre metallische Verbindung und damit den Schlufs der Kette herstellte.

Das Rädchen hat 25 Zähne und der Stift schliefst daher stets nach 25 Umdrehungen der Axe den elektrischen Strom. Um nun diesen Schlufs auf einen Papierstreifen zu fixiren wurde ein Registrirapparat benutzt wie ihn die Fabrik von Mayer und Wolf in Wien zum Preise von 120 Thalern sehr zweckmäfsig herstellt. Dieser Apparat war ein Geschenk des Hrn. Ministers von Mühler für das Königliche

Friedrich Wilhelms Gymnasium. Nach Art des Morse'schen Telegraphen setzt dieser Apparat mit Hülfe eines elektromagnetischen Triebwerks einen Papierstreifen in Bewegung, auf welchem, in der bekannten Weise, die Spitze eines Stahlstiftes den Schlufs des Stromes durch einen Punkt markirt.

Eine kleine Pendeluhr, welche $\frac{3}{4}$ Secunden schlug, ein sogenannter Regulator, war mit einer Unterbrechungsvorrichtuug versehen, in ähnlicher Weise wie sie zuerst von Krille für die Altonaer Sternwarte construirt worden ist und in den Astronomischen Nachrichten Bd. 49 oder in Kuhn's Handbuch der angewandten Elektricitätslehre S. 1242 beschrieben wird.

Um das Triebwerk des Registrirapparates, die Uhr und das Zählerwerk des Apparates in Thätigkeit zu versetzen, wurden am bequemsten drei Flaschenelemente mit Kohlen- und Zink-Platten in einer Lösung von saurem chromsaurem Kali benutzt. Die Verbrennung des Quecksilbers durch den galvanischen Strom am Krille'schen Unterbrecher zu beseitigen, gelang nur schwer und unsicher mit Hülfe eines Condensators, dagegen sehr leicht, wenn ein ganz kleines, mit sehr verdünnter Schwefelsäure gefülltes Fläschchen, in welches zwei haarfeine Platindrähte tauchten, in den Uhrstrom eingeschaltet wurde. In ähnlicher Weise ist auch bei dem Apparate der hiesigen Sternwarte der Quecksilberfunke früher beseitigt worden.

Die Versuche wurden nun in folgender Weise ausgeführt. Dicht neben dem Laufwerke, welches die Flugscheiben in Bewegung setzte, war das Fernrohr aufgestellt und neben dem Fernrohr ein Stromunterbrecher, mit dessen Hülfe alle drei Ketten zu gleicher Zeit in und aufser Thätigkeit gesetzt werden konnten. Während der Beobachter durch das Fernrohr nach der Spitze *S* der Axe blickte, regulirte er mit der einen Hand durch einen ganz leisen Druck auf die Bremse des Schwungrades die Bewegung des Apparates so, dafs die Spitze im Nullpunkte des Mikrometers still zu stehen schien, und setzte dann mit der

andern den Stromunterbrecher in Wirksamkeit, so dafs die Uhr ihre Schläge auf dem abrollenden Papierstreifen in gleichen Intervallen markirte, während das Zählerwerk zwischen die Secunden-Schläge stets 25 Umdrehungen des Apparates einzeichnete, wie es die Fig. 5 Taf. I versinnlicht. Die zu den Umdrehungen erforderliche Zeit liefs sich dann, mit Hülfe eines auf Glas getheilten Maafsstabes, bis auf hundertel Secunden genau ermitteln.

Die Construction des Apparates wurde bereits Ende des Jahres 1868 begonnen, da er aber stets wesentlichen Abänderungen und Verbesserungen unterworfen werden mufste, so haben bis jetzt doch nur etwa 1000 Versuche nach den verschiedensten Richtungen hin ausgeführt werden können.

Es wurden hauptsächlich Versuche mit kleinen kreisförmigen Flugscheiben angestellt, deren Oberfläche 0,25 Quadratcentimeter betrug, die also einen Durchmesser von 56,4^{mm} besafsen. Der Mittelpunkt dieser Scheiben, deren Ebene gewöhnlich senkrecht gestellt wurde, durchlief bei einer Umdrehung etwa ein Meter.

Es überraschte nun zunächst die grofse Präcision, mit welcher der Apparat gleich Anfangs arbeitete und das Luftwiderstandsgesetz erkennen liefs. Als Beispiel will ich nur eine Versuchsreihe hervorheben.

Bei einem Barometerstande von 746,5^{mm} und einer Temperatur von 21,6° C. betrug die Umdrehungszeit der Scheiben, wenn ein senkrechter Druck von 10 Gramm auf das Aräometer ausgeübt werden sollte, in Secunden

		Abweichung vom Mittel
	0,31629	+ 0,00113
	0,31452	— 64
	0,31446	— 70
	0,31482	— 34
	0,31542	+ 26
	0,31545	+ 29
im Mittel	0,31516.	

Wurde aber ein Druck von 40 Gramm hervorgebracht, dann ergaben sich die Umdrehungszeiten

	Abweichung vom Mittel
0,15817	+ 0,00014
0,15801	— 2
0,15817	+ 14
0,15781	— 22
0,15787	— 16
0,15817	+ 14
im Mittel 0,15803.	

Jede dieser zwölf Zahlen ist aus dreihundert Umdrehungen der Flugscheiben ermittelt worden. Wenn der Widerstand der Luft dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional gewesen wäre, so hätte sich, nach der ersten Beobachtung, für die Zeit einer Umdrehung die Hälfte der ersten Zahl, also 0,15758 Secunden ergeben müssen. Diese Zahl weicht aber von der beobachteten nur um 45 hunderttausentel Secunden ab.

Auch als der Druck bis auf 60 Gramm gesteigert wurde, ergaben sich keine gröfseren Abweichungen von dem Newton'schen Gesetze. Gröfseren Drucken sind bis jetzt die kleinen Flugscheiben nicht unterworfen worden, um den Apparat, der noch für viele andere Versuche benutzt werden mufste, nicht gleich Anfangs einer gefährlichen Probe zu unterwerfen.

Dagegen gestattete der Apparat auch mit sehr kleinen Geschwindigkeiten zu arbeiten. Bei einem Versuche wurden auf Kreisscheiben vom dünnsten Stahlfederblech, deren Oberfläche 0,5 Quadratdecimeter betrug, starke Papierscheiben von 115^{mm} Durchmesser aufgeklebt und mit ihrer Fläche senkrecht der Luft entgegen bewegt. Die Bewegung war so langsam, dafs der Luftdruck nur 200 Milligramm ausmachte und ein ganzer Umlauf 6,5484 Secunden erforderte. Der Mittelpunkt der Scheibe hatte bei dieser Bewegung nur eine Geschwindigkeit von 17,1 Centm. Diese Geschwindigkeit erhält ein Körper, der einen Weg von 1,5^{mm} durchfallen hat, oder der tiefste Punkt eines Secundenpendels, welches etwa einen Ausschlag von 3^0 macht.

Wurde nun die Geschwindigkeit beschleunigt, so dafs

der Luftdruck auf 800 Milligramm stieg, so waren zu einer Umdrehung der Scheiben 3,2694 Secunden erforderlich. Nach dem ersten Versuche hätte die Zeit einer Umdrehung 3,2742 Secunden betragen müssen, wenn das Newton'sche Gesetz auch für so kleine Geschwindigkeiten seine Gültigkeit behalten sollte. Diese Zahlen unterscheiden sich aber von einander nur um 0,0043 Secunden.

Wenn nun auch solche Versuche nicht zahlreich genug angestellt worden sind um entscheidend zu seyn, so geben sie doch der Vorstellung keinen Raum, die bisher sehr allgemein gehegt wurde, dafs der Widerstand der Luft bei kleinen Geschwindigkeiten, wie sie etwa ein Secundenpendel im tiefsten Punkte seiner Bahn besitzt, der ersten Potenz der Geschwindigkeit proportional seyn sollte. Der Stab *M*, welcher die Flugscheiben trug, hatte einen Durchmesser von 2,9^{mm}, und der Theil, welcher dem Widerstande der Luft ausgesetzt war, mafs nur 122^{mm}. Dieser Stab absorbirte von dem Drucke von 10 Gramm, der auf die Flugscheiben ausgeführt wurde, ohngefähr 80 Milligramm und war bei seiner Bewegung ganz dem Newton'schen Gesetze unterworfen.

Da es mir jetzt hauptsächlich darauf ankommt, eine Vorstellung zu geben, welche Fragen sich mit Hülfe des Apparates beantworten lassen und die Resultate vollständiger Versuchsreihen erst später mitgetheilt werden können, so erwähne ich nur noch die folgenden Versuche.

Auf die kleinen Flugscheiben wurden Kegel aufgesetzt, deren Höhe 25^{mm} betrug und deren Basis mit den Flugscheiben gleichen Durchmesser besafs. Wurden diese Kegel mit der Spitze der Luft entgegen bewegt, so dafs sie wieder einem senkrechten Drucke von 10 Grm. ausgesetzt waren, so betrug die Zeit einer Umdrehung im Mittel 0,28200 Secunden, während sie für die Flugscheiben, also für die blofse Basis des Kegels, 0,32250 Secunden ausmachte. Der Luftwiderstand war also bedeutend durch die Kegelfläche verringert worden. Aber eine solche Verminderung des Druckes trat auch ein, wenn die Basis des Ke-

gels sich der Luft entgegen bewegte, denn jetzt machte der Kegel in 0,30600 Secunden eine Umdrehung.

Es wurden noch hohle kupferne Halbkugeln von 57,3^{mm} Durchmesser, also dem der Flugscheiben fast gleich, dem Versuche unterworfen. Bei 10 Gramm Druck auf die convexe Seite der Halbkugeln war die Umdrehungszeit 0,22301 Secunden. Wirkte der Druck auf die concave Seite, so erforderte eine Umdrehung 0,31708 Secunden, war also fast ebenso grofs als für eine Scheibe von gleichem Durchmesser mit den Kugeln. Wurden aber jetzt die offenen Seiten der Halbkugeln durch eine Papierscheibe geschlossen, und diese der Luft entgegen bewegt, so machten sie bereits in 0,29632 Secunden eine Umdrehung. Es war also auch jetzt der Luftdruck bedeutend geringer als auf eine Scheibe von gleichem Durchmesser mit den Kugeln.

An Stelle der Flugscheiben wurden kleine Flügelrädchen angebracht, welche sich um eine horizontale Axe drehen konnten, die der Luft senkrecht entgegengeführt wurde. Hemmte man den Flügel durch einen kleinen Riegel an der Drehung und unterwarf sie einem Drucke von 5 Gramm, dann betrug die Zeit eines Umlaufs 0,27527 Secunden. Konnten aber die Rädchen rotiren, dann dauerte bei demselben Drucke die Zeit eines Umlaufes 0,34150 Secunden. Die rotirenden Rädchen erfuhren also einen weit gröfseren Druck als die stillstehenden.

Bald nachdem der Apparat schon mit ziemlicher Sicherheit arbeitete, wurde noch folgender Versuch ausgeführt. Senkrecht über der Spitze *S* der Axe war eine kreisförmige horizontale Glasscheibe von 42 Centimeter Durchmesser angebracht, deren Mittelpunkt bis auf eine beliebige kleine Entfernung der Spitze *S* der Axe genähert werden konnte. Wenn jetzt die vorhin erwähnten gröfseren Stahlblechscheiben unter einem Drucke von 20 Gramm rotirten, so machten sie in 0,33845 Secunden eine Umdrehung. Wurde aber die Glasscheibe der Spitze bis auf 65^{mm} genähert, dann nahm diese Zeit bis auf 0,32741 Secunden ab. Blieb die Glasscheibe nur noch 38^{mm} von der Spitze entfernt, dann

sank diese Zahl sogar bis auf 0,31451 Secunden. Die Nähe dieser Glasscheibe verminderte dann also den Luftdruck bedeutend.

Alle diese Versuche sind nur vorläufig angeführt worden, um darauf aufmerksam zu machen, wie mannigfaltig die Fragen sind, welche der Apparat mit großser Sicherheit zu beantworten vermag.

Erst nachdem schon eine gröfsere Reihe von Versuchen angestellt worden war, konnte ermittelt werden, ob der Apparat empfindlich genug sey, um den Einflufs des Barometerstandes auf so kleine Kreisflächen von nur 56,4^{mm} Durchmesser bemerklich zu machen. Es stellte sich nun in der That ganz sicher heraus, nachdem die Versuche mehrere Monate lang fortgesetzt worden waren, dafs bei Anwendung dieser kleinen Flugscheiben und einem Drucke von 10 Gramm die Zeit der Umdrehung um 0,00022 Secunden vergröfsert wurde, wenn das Barometer um 1^{mm} stieg. Ein sorgfältiger Einblick in die gewonnenen Resultate ergab auch einen sehr sichtbaren Einflufs des Temperaturunterschiedes.

Eine Erhöhung der Temperatur der Luft um 1° C. brachte nach einer vorläufigen Rechnung eine Verminderung von 0,00060 Secunden in der Umlaufszeit hervor. Wie später gezeigt werden wird, liefsen sich diese Resultate auch aus einer theoretischen Betrachtung ableiten.

Die Mehrzahl der bis jetzt angestellten Versuche habe ich mit Beihülfe des Hrn. Dr. Bruns, eines jungen Astronomen, eines meiner talentvollsten Schüler, ausgeführt. Seiner geschickt durchgeführten Rechnung verdanke ich auch die genauere Ermittelung des Einflusses der Temperatur aus einer verhältnifsmäfsig nicht sehr grofsen Zahl von Beobachtungen, wobei er zugleich die richtige Erklärung dieses Einflusses aussprach. Auch um die Construction einzelner Theile des Apparates hat er sich entschiedene Verdienste erworben. Jetzt wo er seiner Militärpflicht obliegt, vermisse ich seine Hülfe sehr schmerzlich.

Aufserdem verdanke ich dem reichen Schatze mechani-

scher und technischer Kenntnisse des Hrn. Halske, des Mitbesitzers der berühmten Telegraphenbauanstalt von W. Siemens und Halske, die wesentlichsten und freundschaftlichsten Unterstützungen und Rathschläge. Ich mufs gestehen, dafs ich kaum ohne seine Hülfe an die Ausführung eines so schwierigen Uebernehmens hätte denken können, da ich Anfangs die Construction des Apparates aus eigenen Mitteln zu bewerkstelligen suchte. Auch dem Director unserer Sternwarte, Hr. Prof. Förster, der lebhaften Antheil an meinen Versuchen nahm, bin ich für seine Unterstützung mit sehr wichtigen Apparaten, dankbar verpflichtet.

Schliefslich mufs ich noch die vortreffliche Ausführung der Haupttheile des Apparates durch Herrn Mechaniker Fuefs dankend hervorheben. Eine ebenfalls höchst elegante Construction kleinerer Hülfsapparate hat Hr. Mechaniker Wanschaffe ausgeführt.

II. *Ueber die innere Reibung der Gase; von Oskar Emil Meyer.*

Dritte Abhandlung.

Ueber Maxwell's Methode zur Bestimmung der Luftreibung.

In meinen beiden ersten Abhandlungen über die Reibung der Gase [1]) hatte ich mir die Aufgabe gestellt, »*durch Messungen festzustellen, in welcher Weise die Constante der inneren Reibung der Luft von dem Drucke und der Temperatur der Luft abhängt;*« und ich habe diese Aufgabe so gelöst, dafs ich aus eignen Schwingungs- und aus Graham's Transpirations-Beobachtungen nachgewiesen habe,

1) Pogg. Ann. Bd. 125, 1865 und Bd. 127, 1866. Vorher im Auszuge veröffentl. im amtl. Bericht über die 38. Naturf. Versammlung in Stettin 1863, S. 141.

dafs die Constante vom Drucke unabhängig ist und mit der Temperatur wächst.

Den absoluten Werth dieser Constanten konnte ich durch die angewandten Methoden nur angenähert bestimmen. Die Methode, nach welcher ich die Berechnung meiner Schwingungsbeobachtungen ausgeführt habe, liefert wahrscheinlich etwas zu grofse Werthe. Man findet nach dieser Methode nicht direct die Reibungsconstante η, sondern ihre Quadratwurzel. Für diese ergab sich als wahrscheinlichster Werth [1])

$$\sqrt{\eta} = 0{,}017,$$

bezogen auf Centimeter, Zeitsecunden und die Dichtigkeit des Wassers als Einheiten; aus dieser Zahl findet man

$$\eta = 0{,}000275.$$

Andererseits erhält man aus Transpirations-Beobachtungen wahrscheinlich einen etwas zu kleinen Werth. Aus einer Beobachtung Graham's [2]), die bei 60° F. oder 15°,5 C. angestellt worden ist, habe ich den Werth [3])

$$\eta = 0{,}000178$$

berechnet, aus welchem

$$\sqrt{\eta} = 0{,}0133$$

folgt.

Aus meinen bisherigen Arbeiten ist also über den absoluten Werth des Reibungscoëfficienten der atmosphärischen Luft nur zu schliefsen, dafs derselbe zwischen solchen Gränzen enthalten ist, dafs seine Quadratwurzel zwischen

0,013 und 0,017,

er selbst zwischen

0,00018 und 0,00027

liegt.

Später hat Maxwell eine Abhandlung [4]) veröffentlicht, in welcher er ebenfalls das von ihm bereits früher theore-

1) Pogg. Ann. Bd. 125, S. 576.
2) *Phil. Trans.* 1846, S. 600 und 601.
3) Pogg. Ann. Bd. 127, S. 365.
4) *Phil. Trans.* 1866.

tisch hergeleitete [1]) Gesetz, dafs der Reibungscoëfficient eines Gases vom Drucke unabhängig ist und mit steigender Temperatur zunimmt, durch neue Beobachtungen beweist. Durch eine, der meinigen sehr ähnliche Beobachtungs-Methode findet er den Werth des Reibungscoëfficienten, wie er glaubt, bis auf $\frac{1}{3}$ Proc. seiner Gröfse genau. Das Ergebnifs seiner Beobachtungen enthält die Formel

$$\eta = 0{,}0001878\,(1 + 0{,}00365\,.\,\vartheta),$$

in welcher ϑ die Temperatur in Centesimalgraden bedeutet.

Diese Formel liefert Werthe der Reibungsconstante, welche sich in der That innerhalb der durch meine Beobachtungen gesteckten Gränzen bewegen. Ihre Richtigkeit kann daher kaum bezweifelt werden.

Trotzdem habe ich für nützlich gehalten, Maxwell's Versuche mit meinem früher benutzten Apparate, den ich dem Maxwell'schen gleich habe einrichten lassen, zu wiederholen. Der nächste Grund zu diesem Unternehmen war die Ueberlegung, dafs eine Wiederholung der Versuche mit einem anderen Apparat die beste Sicherheit gegen etwa noch vorhandene constante Fehler gewähre.

Dazu kam ein auf Erfahrung gegründetes Bedenken gegen Maxwells Beobachtungen. Er hat, wie ich, die Luftreibung gemessen durch ihren Einflufs auf die Schwingungen runder Scheiben, welche horizontal, um eine verticale Axe drehbar aufgehängt waren. Zur Aufhängung hat Maxwell einen einzigen Drath verwandt, durch dessen Torsion die Scheiben in Schwingungen versetzt wurden. Diese Kraft ist bekanntlich höchst veränderlich und dazu sehr unregelmäfsig veränderlich.

Noch veränderlicher als die Torsionskraft eines Drahtes ist seine Zähigkeit oder, wenn man lieber will, seine innere Reibung. So ist nicht allein die Schwingungszeit eines an *einem* Faden aufgehängten Apparates sehr veränderlich, sondern noch weit mehr die Geschwindigkeit, mit der die

1) *Phil. mag.* 4[th] *ser. Vol.* 19, 1860, *p.* 31. Vergl. auch meine erste Abh. Pogg. Ann. Bd. 125, S. 586 und Maxwell, *Phil. mag. Vol.* 35, 1868, S. 211.

Gröfse seiner Schwingungen in Folge der Zähigkeit des Drahtes allmählich abnimmt. Ich habe sogar einmal beobachtet, dafs die Schwingungen eines so aufgehängten Apparates im luftleeren Raume rascher abnahmen, als in der Luft [1]).

Solche Unregelmäfsigkeiten zu vermeiden, habe ich bei meinen Versuchen den Scheiben-Apparat immer an *zwei* Fäden aufgehängt, damit nicht die veränderliche Torsion, sondern die constante Schwerkraft die Ursache seiner Schwingungen sey, und dafs die Zähigkeit der *sehr dünnen* Aufhängungsdrähte verschwindend wenig auf die Abnahme der Amplituden einwirke. Aehnliche Unregelmäfsigkeiten werden auch bei Maxwell's Beobachtungen vorgekommen seyn und werden beigetragen haben, seine Messungen unsicher zu machen. Ich habe defshalb seine Versuche bei *bifilarer* Aufhängung des Apparats wiederholt.

Maxwell's Beobachtungsmethode unterscheidet sich von der meinigen nur durch eine geringe Veränderung des Apparates. Zwischen den drei schwingenden Scheiben des auch von mir benutzten Apparates, der auf Taf. II Bd. 125 dieser Annalen abgebildet ist, sowie über und unter denselben werden nach Maxwell's Methode noch 4 feststehende in gleichen Entfernungen von den beweglichen angebracht[2]). Aehnlich wie Maxwell traf ich die Einrichtung, dafs in die Deckplatte *d* meines Apparates, Fig. 2 und 5, jener Tafel, innerhalb der Glocke von unten her 3 Stäbe eingeschraubt wurden; auf jedem dieser Stäbe sind vier kleine Schieber durch Schräubchen zu befestigen; auf diesen Schiebern ruhen die festen Scheiben. Ich wählte Glasscheiben und benutzte gleicher Weise meinen mit Glasscheiben versehenen Scheiben-Apparat zu den Messungen.

Diese scheinbar geringfügige Aenderung des Apparates bedingt aber eine erhebliche Veränderung der Formel,

1) Pogg. Ann. Bd. 125, S. 204.

2) Man vergleiche die zu seiner Abhandlung gehörige Figurentafel XXI d. *Phil. Trans.* v. 1866.

welche die Theorie zur Berechnung der Beobachtungen liefert. Maxwell hat hierdurch den grofsen Vortheil vor mir gewonnen, dafs seine Formel direct zur Kenntnifs des Reibungscoëfficienten selbst führt, während die für meine Methode gültige Formel zunächst die Quadratwurzel und aus dieser erst den Coëfficienten selbst liefert, dessen Fehler demnach verdoppelt wird.

Einen anderen Vorzug seiner Methode vor meiner sucht Maxwell darin, dafs es bei der seinigen besser gelingen soll, denjenigen Theil der Luftreibung zu berücksichtigen, durch welchen Bewegung über den Rand der Scheiben hinaus übertragen wird. Er giebt hierfür eine Correction an, welche indefs, wie bereits von Bertram [1]) richtig hervorgehoben worden ist, auf eine nicht hinreichend motivirte Weise berechnet worden ist. Ich kann defshalb den Vorzug nicht als nennenswerth anerkennen. Jedoch glaube ich in dem geringen Betrage der immerhin angenähert richtigen Correction Maxwell's einen Grund dafür sehen zu dürfen, dafs der entsprechende Fehler meiner älteren Beobachtungen nicht viel gröfser seyn wird.

Die neuen Beobachtungen, welche ich nach Maxwell's Methode anstellte, bestehen aus zwei verschiedenen Reihen. Die erste Reihe, welche am 21. und 22. April 1868 ausgeführt wurde, umfafst fünf Beobachtungen. Es wurden zuerst die drei schwingenden Scheiben, von einander getrennt, in 10^{mm} Entfernung von den festen Scheiben aufgehängt und die Abnahme ihrer Schwingungen in regelmäfsigen Zeiträumen beobachtet. Darauf wurden die Scheiben näher zusammengerückt, so dafs die Entfernung der festen und der beweglichen 5^{mm} betrug, und ebenso die jetzt rascher abnehmenden Amplituden von Zeit zu Zeit abgelesen. In einer dritten Beobachtung lagen die drei schwingenden Scheiben dicht aufeinander in einer Entfernung von 5^{mm} von zwei festen. Bei einer vierten Beobachtung waren die schwingenden Scheiben durch einige dazwischen gebrachte

1) Fortschritte der Physik im Jahre 1866. Berlin 1869, S. 544.

Tropfen Oel noch inniger zu einer einzigen Scheibe vereinigt. Von dieser unterschied sich die letzte fünfte Beobachtung nur dadurch, dafs der Abstand der Scheiben von den festen auf 10^{mm} vergröfsert wurde.

Die andere Reihe von Beobachtungen machte ich am 21. August desselben Jahres. Sie umfafst nur zwei Beobachtungen, von denen die eine mit drei getrennt schwingenden Scheiben zwischen vier festen angestellt wurde, während bei der zweiten die drei schwingenden, durch Oel zu einer einzigen vereinigt, zwischen zwei festen hingen. Der Abstand betrug bei beiden Beobachtungen $3{,}2^{mm}$.

Ich versuchte zunächst, ob sich die gemessenen Amplitudenreihen durch eine geometrische Reihe darstellen liefsen. Jedoch schlug dieser Versuch so vollständig fehl, dafs ich nicht hoffen durfte, auf diese Weise zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, ja sogar lange Zeit die auf diese Beobachtungen verwendete Mühe für verloren hielt. Es war nicht zu verkennen, dafs die Regelmäfsigkeit der horizontalen Oscillationen der Scheiben, welche ich hatte beobachten wollen, durch die periodischen Hebungen und Senkungen des bifilar aufgehängten Apparates waren gestört worden.

Jedoch, wenn es auch sehr schwer seyn mag, den Betrag dieser Störungen analytisch streng zu berechnen, so ist es doch sehr leicht, dieselben auszusondern und das reine Gesetz einer geometrischen Reihe herzustellen. Dazu genügt die Bemerkung, dafs die Gröfse der störenden Bewegungen klein ist im Verhältnifs zu den regelmäfsigen Bewegungen, d. h. den Bewegungen, welche, für sich allein, die Abnahme nach dem Gesetze einer geometrischen Reihe bedingen würden.

Ist die Geschwindigkeit der schwingenden Scheiben gering, so ist die störende Hebung oder Senkung mindestens klein von derselben Ordnung, wenn nicht erheblich kleiner. Der Einflufs dieser kleinen Störungsursache auf die kleine Geschwindigkeit der Scheiben ist eine kleine Gröfse zwei-

ter Ordnung, welche vom Quadrate der kleinen Geschwindigkeit abhängt[1]).

Die Reibung bei der horizontalen Bewegung bringt eine Abnahme derselben hervor, welche der Bewegung selbst proportional ist, d. h. eine Abnahme in geometrischer Reihe. Jene vom Quadrate der Geschwindigkeit abhängenden Störungsbewegungen fügen eine Vermehrung der Abnahme hinzu, welche dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional ist. Die Abnahme der Geschwindigkeit der Scheiben besteht also in jedem Augenblicke aus zwei Gliedern, von denen das hauptsächlichste der Geschwindigkeit selbst, ein anderes dem Quadrate derselben proportional sich ändert. Da nun die Geschwindigkeit der Schwingungsamplitude proportional ist, so wird sich die Amplitude von Schwingung zu Schwingung um einen Theil vermindern müssen, welcher aus einem der Amplitude selbst und einem anderen dem Quadrate derselben proportionalen Gliede zusammengesetzt ist.

So ergiebt sich dasselbe Gesetz für die Abnahme der Amplituden, welches ich in meiner letzten Abhandlung[1]) für die Schwingungen einer Pendelkugel aufgestellt habe. In dieser Abhandlung habe ich nach Gronaus Vorgange nachgewiesen, dafs aus diesem Gesetze sich ein anderes herleiten läfst, welches das einer geometrischen Reihe als speciellen Fall enthält. Dieses Gesetz wird durch die Formel

$$\log \text{nat} \left(\frac{\Phi}{\varphi} \frac{1 + \beta\varphi}{1 + \beta\Phi} \right) = p\,\varepsilon$$

ausgedrückt, in welcher Φ die anfängliche Gröfse der Amplitude, φ dieselbe nach Verlauf von p Schwingungen, β und ε constante Zahlen bedeuten; letztere, ε, ist das logarithmische Decrement in einer etwas allgemeineren Bedeutung, als gewöhnlich, wo man $\beta = 0$ zu setzen pflegt.

Diese Formel habe ich zur Berechnung meiner Beob-

1) Dasselbe ergiebt sich unmittelbar beim Anblicke der Gleichungen (1.) S. 241 meiner Abhandlung in Crelle's Journal für Mathematik, Bd. 59, 1861.

1) Pogg. Ann. Bd. 142, 1871.

achtungen benutzt und zu meiner Freude eine sehr grofse Uebereinstimmung zwischen beiden gefunden. Als Beispiel erlaube ich mir die vollständigste der Reihen herzusetzen, nämlich diejenige Reihe von Schwingungen, welche ich beobachtete, als die drei beweglichen Scheiben, von einander getrennt, zwischen vier festen im Abstande von 3,2^{mm} hingen.

n	Ampl.	Log.	Log. Decr.
0	896',5		
1	867,6	0,01326	0,01326
2	838,7	0,02701	1350
3	809,0	0,04170	1390
4	784,6	0,05417	1354
5	759,5	0,06745	1349
6	735,6	0,08054	1342
7	712,0	0,09393	1342
8	689,7	0,10700	1337
9	667,7	0,12035	1337
10	647,0	0,13333	1333
11	626,1	0,14688	1335
12	606,3	0,16016	1335
13	587,5	0,17320	1332
14	568,0	0,18722	1337
15	550,5	0,20021	1335
16	533,4	0,21335	1333
17	516,3	0,22692	1335
18	500,0	0,24028	1335
19	484,3	0,25362	1335
20	469,3	0,26676	1334
21	454,1	0,28055	1336
22	440,0	0,29376	1335
23	426,6	0,30673	1334
24	413,7	0,31963	1332
25	400,5	0,33326	1333
26	387,6	0,34703	1338
27	375,5	0,36029	1334
28	363,7	0,37386	1335
29	352,8	0,38670	1333
30	341,5	0,40045	1335
31	330,8	0,41389	1336
32	320,6	0,42714	1335
33	310,7	0,44042	1335
34	300,8	0,45415	1333
35	291,3	0,46776	1336
36	282,3	0,48108	1336
37	273,8	0,49406	1335
38	265,7	0,50683	1334
39	256,9	0,52116	1336
40	249,2	0,53409	1335

In dieser Tabelle enthält die mit der Ueberschrift Amplitude versehene Columne die aus den Spiegelablesungen berechneten Werthe des vollen Schwingungswinkels, also der *Doppel*-Amplitude in Minuten. Es sind *alle* Schwingungen beobachtet worden. Daraus folgt, dafs die in der ersten Reihe stehenden Zahlen n den halben Werth von p darstellen. In der dritten Columne ist der Werth des in der Formel vorkommenden Logarithmus, jedoch in Briggs'schen Logarithmen, angegeben: β ist $=0{,}0000815$ gesetzt. Die letzte Zahlenreihe unter der Ueberschrift log. Decr. enthält den Quotienten dieses Logarithmus, dividirt durch die Ordnungszahl n der ersten Columne; sie enthält also streng genommen nicht das logarithmische Decrement, sondern den doppelten Werth, multiplicirt mit dem Modulus 0,43429.

Den angenommenen Werth von β habe ich auf folgende Weise erhalten. Bezeichnet m den gröfsten Werth von n, also in unserem Falle 40, so sieht man leicht, dafs man zur Bestimmung von β hat

$$\log \frac{\varphi_n^{-1}+\beta}{\Phi^{-1}+\beta} = \log \frac{\varphi_m^{-1}+\beta}{\varphi_{m-n}^{-1}+\beta},$$

woraus folgt

$$\beta = \frac{\varphi_n^{-1}\,\varphi_{m-n}^{-1} - \Phi^{-1}\,\varphi_m^{-1}}{\Phi^{-1}+\varphi_m^{-1}-\varphi_n^{-1}-\varphi_{m-n}^{-1}}$$

Aus den $\frac{1}{2}m=20$ auf diese Weise erhaltenen Werthen $\beta_{\circ}$, β_1 usw. habe ich nach Anleitung der Formel

$$\tfrac{1}{2}m(m+1)\beta = \Sigma n\beta_n$$

einen wahrscheinlichen Mittelwerth gezogen, und dieser ist die obige Zahl $\beta=0{,}0000815$.

Die letzte Zahlenreihe der Tabelle zeigt, dafs die Berechnung der Beobachtungen nach dieser Methode äufserst constante Werthe des logarithmischen Decrements ergiebt. Auf dieselbe Weise habe ich die übrigen angestellten Beobachtungen berechnet und überall ähnliche Uebereinstimmung gefunden. Die Resultate enthält folgende Zusammenstellung.

Erste Versuchsreihe.

Vers.	Scheiben	Abstand	ε	$\eta\beta$	Temp.	Barom.	
1	getrennt	10mm	0,00284	0,000163	15°,8C.	751,3	12
2	»	5	469	071	17 ,1	751,9	8
3	vereinigt	5	200	370	18 ,4	755,1	13
4	mit Oel	5	197	370	18 ,6	754,9	10
5	»	10	107	361	18 ,6	754,8	12

Zweite Versuchsreihe.

Vers.	Scheiben	Abstand	ε	$\eta\beta$	Temp.	Barom.	
6	getrennt	3,2	0,00668	0,000081	25 ,0	753,2	41
7	{ vereinigt mit Oel }	3,2	246	97	25 ,1	752,8	35

Die Werthe des logarithmischen Decrements ε sind in Briggs'schen Logarithmen angegeben. Der Barometerstand ist auf 0° reducirt. Die Zahl in der letzten Columne giebt die Anzahl der beobachteten Schwingungen an, dient also als Maafsstab der Genauigkeit der Bestimmungen.

Aufser den aufgeführten Ergebnissen der Beobachtungen ist noch zu erwähnen, dafs die Dauer T einer Schwingung des Apparates 9,57 Secunden betrug. Die übrigen zur Berechnung der Reibung der Luft nöthigen Zahlen sind bereits in meiner ersten Abhandlung angegeben.

Vergleicht man das Ergebnifs des dritten mit dem des vierten Versuches, so sieht man nur in ε einen äufserst geringen Unterschied. Bei zwei analogen Versuchen nach meiner Methode, die ich früher mit anderen Scheiben angestellt habe, fand ich die Werthe ε=0,00155 und ε=0,00141[1]), deren Unterschied einen bedeutend gröfseren Bruchtheil ihres Werthes bildet. Dieser Unterschied kommt auf Rechnung der Reibung derjenigen Luft, welche in dem engen Zwischenraum zwischen den Scheiben enthalten ist. Man erkennt, dafs dieser Einflufs verschwindend klein ist gegen den der Reibung an den äufseren Scheibenflächen, wenn

1) Pogg. Ann. Bd. 125, S. 566.

diese letztere durch **Maxwell's** feststehende Scheiben vergröſsert worden ist.

Zur Berechnung der Reibung liefert **Maxwell's** Theorie seiner Methode eine Formel von der Gestalt

$$2Ma(\varepsilon - k) = \tfrac{1}{2}\pi N(R+\alpha)^4(1+\psi)T\eta.$$

In derselben ist M das Trägheitsmoment des Apparats, a der Abstand der festen von den beweglichen Scheiben, N die Anzahl der der Luftreibung ausgesetzten Scheibenflächen, R der Radius der Scheiben, α eine Correction wegen des Randes, ψ ebenfalls eine Correction von geringem Betrage, T die Schwingungszeit; endlich ist η der gesuchte Reibungscoëfficient der Luft und k der unbekannte Theil des logarithmischen Decrements, welcher nicht von der Reibung, sondern von anderen Widerständen abhängt; ε und k sind auf natürliche Logarithmen umgerechnet einzuführen.

Nach Anleitung dieser Formel habe ich die Beobachtungen 1, 2, 4 und 5, nach der Methode der kleinsten Quadrate combinirt, zur Berechnung von η und k verwandt. Ich habe erhalten

$$\eta = 0{,}000197,$$
$$k = 0{,}00029;$$

die erstere Zahl enthält die früheren Einheiten, Centimeter, Secunden und die Dichtigkeit des Wassers, k bezieht sich auf **Briggs'sche** Logarithmen. Aus diesen Werthen habe ich rückwärts diejenigen von ε berechnet.

Versuch	berechnet	beobachtet	Differenz
1	0,00294	0,00284	— 0,00010
2	0,00467	0,00469	+ 0,00002
4	0,00177	0,00197	+ 0,00020
5	0,00119	0,00107	— 0,00012.

Nach derselben Theorie habe ich aus den Versuchen 6 und 7 berechnet

$$\eta = 0{,}000190,$$
$$k = 0{,}00036.$$

Die Resultate beider Versuchsreihen stimmen untereinander befriedigend überein. Ebenso stimmen sie fast voll-

ständig mit den Angaben Maxwell's überein, aus dessen Formel man für 18° C.

$$\eta = 0{,}000200$$

erhält. Diese Zahl hat inzwischen noch eine andere Bestätigung durch meine Beobachtungen über die Schwingungen einer Pendelkugel in der Luft erhalten. Die Richtigkeit dieser Bestimmung kann also nicht zweifelhaft seyn.

Doch bezweifle ich, dafs ihre Genauigkeit wirklich so grofs ist, wie Maxwell annimmt, bis auf weniger als 1 Proc. des Werthes. Meine Beobachtungen bestätigen diefs wenigstens nicht. Dann würde es auch zweifelhaft scheinen, ob der Reibungscoëfficient der Gase wirklich der absoluten Temperatur proportional zunimmt. Auf diesen Punkt hoffe ich demnächst zurückkommen zu können.

Die neue genauere Bestimmung des Reibungscoëfficienten der atmosphärischen Luft macht zugleich eine Verbesserung derjenigen Werthe nöthig, welche ich in meiner zweiten Abhandlung [1]) für die Reibungscoëfficienten anderer Gase angegeben habe. Die verbesserten Werthe enthält nachfolgende Tabelle.

Auf die Schlüsse, welche mein Bruder Lothar Meyer [2]) und Alexander Naumann [3]) aus den relativen Werthen dieser Zahlen gezogen haben, hat diese Aenderung keinen Einflufs.

1) Pogg. Ann. Bd. 127, S. 378.

Eine andere Verbesserung dieser Abhandlung besteht darin, dafs auf Seite 367 für den Gleitungscoëfficienten ζ der Luft an Glas jetzt der viel kleinere Werth 0,000021 zu setzen seyn würde. Endlich ist auf Seite 377 durchgehends der Gleitungscoëfficient ζ und der Coëfficient E der äufseren Reibung verwechselt worden. Es sollte dort heifsen, dafs alle Gase vermuthlich einen gleichen Gleitungscoëfficienten besitzen. (Vergl. Fortschr. d. Physik 1866. 22. Jahrg. S. 543). Doch sind alle diese Schlüsse sehr zweifelhaft.

2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. Bd. V, S. 129.

3) Ebendaselbst S. 252.



	Transpirations-Coëfficient	Reibungs-Coëfficient
Sauerstoff	1,000	0,000223
Luft	0,899	200
Stickoxyd	0,878	196
Stickstoff	0,873	194
Kohlenoxyd	0,870	194
Kohlensäure	0,755	168
Stickoxydul	0,752	168
Chlorwasserstoff	0,736	164
Chlor	0,687	153
Schweflige Säure	0,654	145
Schwefelwasserstoff	0,616	137
Sumpfgas	0,555	126
Methylchlorid	0,547	122
Oelbildendes Gas	0,516	115
Ammoniak	0,511	114
Cyan	0,506	113
Aethylchlorid	0,409	111
Methyläther	0,483	107
Wasserstoff	0,439	098

Breslau, den 5. April 1871.

III. *Ueber Fluorescenz; von E. Lommel.*

(Aus d. Sitzungsb. d. physikal.-medicin. Soc. zu Erlangen, Febr. 1871, von Hrn. Verf. übersandt.)

I. Es wird mit Recht behauptet, dafs die Lehre vom Licht unter den physikalischen Disciplinen die vollendetste sey; die scheinbar verwickeltsten Erscheinungen der Beugung, der Doppelbrechung und Rotationspolarisation lassen sich vollständig aus mechanischen Principien erklären. Eine Gruppe anziehender Lichtphänomene, welche man unter dem Namen »Fluorescenz« zusammenfafst, macht jedoch

hievon eine Ausnahme. Das sanfte blaue Licht der besonnten Chininsalze, ebenso wie der blutrothe Schimmer der Blattgrünlösung blieben uns, so umfassende experimentelle Untersuchungen wir auch darüber besitzen, theoretisch noch theilweise oder gänzlich in Geheimnifs gehüllt.

Vielleicht kann es zur Anbahnung des Verständnisses der Fluorescenzerscheinungen Einiges beitragen, wenn ich die theoretischen Anschauungen hier mittheile, welche ich mir über diesen Gegenstand gebildet habe.

Ich glaube dies am besten thun zu können, indem ich anknüpfe an die Untersuchung einer Fluorescenzerscheinung, welche sich durch ungewöhnliche Farbenpracht und Lichtstärke auszeichnet.

Hr. Prof. Zech zeigte auf der Naturforscherversammlung zu Innsbruck im Jahre 1869 die alkoholische Lösung einer Anilinfarbe, *Magdalaroth* (Rose de Magdala) vor, welche prachtvoll orangegelb fluorescirt.

Um die Umstände dieser Fluorescenz genauer kennen zu lernen, wurde zuerst nach der Methode des Hrn. Pierre[1]) ein reines Sonnenspectrum auf der freien Oberfläche der Flüssigkeit entworfen. Der Spalt, sowie die brechende Kante des Flintglasprismas, war vertical, der aus dem letzteren austretende Farbenfächer wurde durch ein total reflectirendes Prisma nach unten geworfen. Die Fluorescenz beginnt zwischen C und D und erstreckt sich ohne Unterbrechung in derselben orangegelben Nuance bis über das violette Ende des Spectrums hinaus; sie ist weitaus am stärksten im Grüngelb hinter D, nimmt dann wieder ab und erreicht im Grün, zwischen E und b, ein zweites weniger lichtstarkes Maximum; von da an wird das Fluorescenzlicht immer schwächer, scheint jedoch im Violett nochmals zu einem dritten wenig ausgeprägten Maximum anzuschwellen, und verschwindet nachher allmählig im Ultraviolett. Nun wurde dieses »fluorescirende« Spectrum durch eine Cylinderlinse zu einem schmalen Streifen zusammengezogen, in welchem die Fraunhofer'schen Linien noch deutlich zu erkennen

1) Sitzungsberichte der Wiener Akad. Bd. LIII, II. Abth.

waren, und dann durch ein Prisma *à vision directe*, dessen brechende Kante mit dem Spectralstreifen parallel lief, betrachtet. Das »abgeleitete« Spectrum des Fluorescenzlichtes enthielt Roth, Orange, Gelb und Grünlichgelb, wovon das Gelb am intensivsten war. Das Roth, mit welchem es anfing, schien der nämlichen Stelle des abgelenkten Sonnenspectrums zu entsprechen, bei welcher im fluorescirenden Spectrum die Fluorescenz beginnt.

Das Fluorescenzlicht des Magdalaroths ist so intensiv, dafs es sich selbst im gewöhnlichen Tages- oder Kerzenlicht spectroskopisch untersuchen läfst. Ich benutzte hiezu theils das Merz'sche Universalspectroskop, um die fluorescirende Flüssigkeit von oben zu betrachten, theils ein gewöhnliches Steinheil'sches Spectroskop, dessen Spalt auf die in einem Glasgefäfs befindliche Flüssigkeit gerichtet wurde. Bei der letzteren Beobachtungsart war ein störender Einflufs des an der Oberfläche des Glases zerstreuten Lichtes nicht hinderlich, weil dasselbe, an sich schon weit schwächer als das Fluorescenzlicht, durch die Dispersion noch mehr geschwächt wurde; ebenso wenig konnte das Fluoresciren des Glases selbst die Beobachtung beeinträchtigen, namentlich wenn Kerzenlicht zur Anwendung kam. Die Scale des Steinheil'schen Spectroskops war so gestellt, dafs die Fraunhofer'schen Linien folgende Stellen einnahmen:

B	28
C	34
D	50
E	71
F	90
G	137
H	162.

Auf diese Zahlen wurden die Messungen mit dem Spitzenmikrometer, womit das Merz'sche Spectroskop ausgerüstet ist, reducirt.

Das Fluorescenzlicht beginnt hienach schwach bei 35,

wächst an Intensität bis unmittelbar vor *D*, nimmt dann wieder rasch ab und verschwindet bei 53.

Da das Natriumlicht (*D*) zu den Strahlen gehört, welche die Fluorescenz des Magdalaroths erregen, so konnten die letzteren Versuche auch mit Natriumlicht angestellt werden. Dasselbe wurde mittelst Bunsen'schen Brenners und Kochsalzperle im dunklen Zimmer erzeugt, die Scale ebenfalls mit einer Natriumflamme beleuchtet, und alles directe Licht vom Spalte ferngehalten. Das Fluorescenzspectrum zeigte dieselben Gränzen (35 bis 53), die oben schon angegeben sind. *Das homogen gelbe Natriumlicht hat also nicht blofs rothe und orangegelbe Strahlen von kleinerer, sondern auch gelbe von gleicher und grünlichgelbe von gröfserer Brechbarkeit erregt.* Da das Spectrum des Fluorescenzlichtes jenseits *D* bald aufhört und daselbst schon sehr lichtschwach ist, und das erregende Natriumlicht selbst keine grofse Intensität besitzt, so konnte nur mit grofser Aufmerksamkeit, aber doch mit aller Bestimmtheit, constatirt werden, dafs auch jenseits der durch das Vergleichsprisma gelieferten Natriumlinie nach der brechbareren Seite hin noch Fluorescenzlicht vorhanden war. Immerhin war zu wünschen, dafs das für Natriumlicht gefundene Resultat mehr augenfällig bestätigt würde.

Der brechbarere Theil des Roth, welches von einem Kupferoxydulglas durchgelassen wird, gehört für unsere Flüssigkeit ebenfalls noch zu den fluorescirenden Strahlen. Die Oeffnung, durch welche der Heliostat ein Bündel horizontaler Sonnenstrahlen in das verdunkelte Zimmer sandte, wurde durch ein solches Glas verschlossen, so dafs nur Licht ins Zimmer gelangte, welches vorher durch jenes Glas gesiebt war. Die Lösung des Magdalaroths *fluorescirte* in diesem *rothen Licht* mit *seiner gewöhnlichen orangegelben Farbe.* Nun wnrde das Spectroskop vor dem die Flüssigkeit enthaltenden Glasgefäfs so aufgestellt, dafs durch den offenen Theil des Spaltes das Fluorescenzlicht, durch das Vergleichsprisma das an der Glaswand reflectirte erregende Licht eindrang; das an der Glaswand zerstreute Licht,

welches etwa noch durch den offenen Spalt hereingelangte, konnte der Absicht, in welcher der Versuch angestellt wurde, offenbar nicht schaden. Das Spectrum des Fluorescenzlichtes konnte so mit dem im Gesichtsfeld unmittelbar darüber befindlichen Spectrum des erregenden Lichtes direct verglichen werden. *Das Ergebnifs war entscheidend.* Das Spectrum des erregenden durch das Kupferglas gegangenen Lichtes umfafste das Roth und Orangeroth bis zum Theilstrich 48 der Scale; es war heller als das Fluorescenzspectrum und zeigte die Fraunhofer'schen Linien mit grofser Schärfe. Das Spectrum des Fluorescenzlichtes zeigte Roth, Orange, *Gelb* und *Grüngelb*; es zeigte keine Fraunhofer'schen Linien (zum Beweise, dafs das diffuse Licht nicht merklich mitwirkte), und *reichte von* 35 *bis* 53, also um ein augenfälliges Stück weiter nach der brechbareren Seite hin als das Spectrum des erregenden Lichtes. Das durch Rubinglas gegangene *rothe Licht hat also nicht blofs rothe, sondern auch die brechbareren gelben und grüngelben Strahlen hervorgerufen.*

Das »*Stokes'sche Gesetz*«, wonach die Brechbarkeit der erregenden Strahlen stets die obere Gränze bilden soll für die Brechbarkeit der erregten, ist demnach kein *Naturgesetz*, sondern nur eine *Regel*, welche wohl für die Mehrzahl der Fluorescenzerscheinungen zuzutreffen scheint, mit dem Wesen derselben aber in keinem nothwendigen Zusammenhang steht. Es ist irrig, die Fluorescenz als einen Vorgang zu bezeichnen, »bei welchem stets brechbarere Strahlen in weniger brechbare umgewandelt werden.« Dieser allgemein verbreitete Irrthum ist vielleicht mit Schuld daran, dafs uns die Einsicht in das Wesen der Fluorescenz bis jetzt verschlossen blieb.

Bekanntlich werden sämmtliche erregende Strahlen von dem fluorescirenden Körper absorbirt; die *Absorption*, welche die Fluorescenz stets begleitet, mufs daher beim Studium der letzteren nothwendig berücksichtigt werden. Zu dem vorliegenden Zwecke schien es mir zu genügen, die Absorption des Magdalaroths bei mehreren willkührlich ge-

wählten Concentrationsgraden zu bestimmen. Eine concentrirtere tief dunkelrothe Lösung, welche nur oberflächlich schmutzig orangegelb fluorescirte, liefs nur das äufsere Roth bis 35 durch, dort begann die Absorption, von 36 an war das gesammte übrige Spectrum in völlige Dunkelheit gehüllt. Eine solche Lösung liefert bei gleicher Helligkeit ein homogeneres Roth als das Rubinglas.

Eine schwächere schön rothe Lösung liefs das Roth durch bis 46; von da schwache Absorption bis 48. Von 48 an völlige Dunkelheit bis 98, wo das Violett wieder schwach aufdämmerte und bis 122 sichtbar blieb.

Eine ganz schwach rosenroth gefärbte, aber stark orange fluorescirende Lösung zeigte zwischen 53 und 60 einen schwarzen Absorptionsstreifen, welcher gegen das rothe Ende hin scharf begränzt, sich in das verdunkelte Grün allmählig abstufte; zwischen E und b zeigte sich ein dunklerer Streifen; das ebenfalls geschwächte Blau und Violett war bis 160, also beinahe bis H hin sichtbar.

Halten wir diese Ergebnisse mit den obigen über die Fluorescenz erlangten zusammen, so ergiebt sich:

Das fluorescirende Spectrum beginnt an derselben Stelle wie das in concentrirter Lösung absorbirte. Einem jeden Maximum der Absorption entspricht an derselben Stelle ein Maximum der Fluorescenz.

Wie läfst sich nun die hier beschriebene Erscheinung theoretisch erklären? Die Thatsachen sind folgende: Jeder *absorptionsfähige* Lichtstrahl erregt die Flüssigkeit gleichsam zum Selbstleuchten; und zwar ruft jeder *homogene* Lichtstrahl die nämliche (aus Roth 35 bis Gelb 53) *zusammengesetzte* Fluorescenzfarbe hervor.

Wir werden, um die Fluorescenz zu verstehen, zuerst die mechanischen Vorgänge bei der Absorption näher betrachten müssen. Nach dem Euler'schen Princip, welches durch Kirchhoff zu allgemeiner Anerkennung gebracht, sich in neuester Zeit so glänzend in der Spectralanalyse der Himmelskörper bewährt hat, *absorbirt ein Körper alle Lichtstrahlen, mit deren Schwingungszahlen seine kleinsten*

Theilchen selbst zu schwingen vermögen. Wir müssen uns denken, dafs jedes Körpermolecül (das Wort »Molecül« im chemischen Sinne verstanden) vermöge der Art und Weise seines Aufbaues aus Atomen und vermöge der besonderen durch die Molecularkräfte zwischen diesen bestehenden Verkettung auf eine gewisse Anzahl einfacher *pendelartiger* Schwingungen gleichsam abgestimmt ist. Wird nun das Molecül von einer Welle getroffen, deren Periode mit einer jener dem Molecül eigenthümlichen Schwingungen übereinstimmt, so setzt sie durch ihre in gleichem Tact wiederholten Stöfse das Molecül in Bewegung oder verstärkt dessen etwa schon vorhandene Bewegung. Die Welle giebt dabei entweder theilweise oder gänzlich ihre lebendige Kraft an die Molecüle des Körpers ab; sie geht defshalb nur geschwächt oder gar nicht durch den Körper hindurch, d. h. sie wird *absorbirt.* Andere Schwingungen, welche mit den in den Körpermolecülen gleichsam präformirten nicht stimmen, werden ungehindert oder wenig geschwächt durchgelassen. Dieser Vorgang ist analog mit dem, welcher in der Lehre vom Schall *Resonanz* genannt wird. Eine Saite erklingt bekanntlich, wenn in ihrer Nähe eine gleichgestimmte angeschlagen wird; die angeschlagene aber verstummt rascher, als wenn jene gleichgestimmte nicht vorhanden wäre, weil ein Theil ihrer lebendigen Kraft zur Bewegung der anderen verwendet d. h. von dieser *absorbirt* wurde.

Nun kann aber auch gezeigt werden (was im III. Theile dieser Abhandlung ausführlicher geschehen soll), dafs eine Wellenbewegung auch dann von einem Körpermolecül absorbirt wird, wenn dieses zwar nicht mit gleicher, aber mit genau *halb so grofser* oder genau *doppelt so grofser Schwingungszahl* zu vibriren fähig ist, oder wenn dasselbe, um die Ausdrücke der Akustik zu gebrauchen, *eine Octave tiefer* oder *eine Octave höher* gestimmt ist. Gewöhnlich nimmt man an, dafs die Kraft, welche das aus seiner Gleichgewichtslage entfernte Körpertheilchen wieder dahin zurückzuführen strebt, dieser Entfernung einfach proportional sey.

Diese Annahme basirt auf der Voraussetzung, dafs die Entfernung, verglichen mit dem gegenseitigen Abstand der schwingenden Theilchen, verschwindend klein sey; wenn diese Voraussetzung für die Theilchen des freien Aethers auch völlig zutreffen mag, so dürfte es doch kaum erlaubt seyn, dieselbe ohne Weiteres auch auf die Schwingungen der Atome innerhalb der Molecüle auszudehnen. Immerhin führt jene Annahme zu einer *ersten Annäherung* an das wirkliche Verhalten, und als eine solche ist hinsichtlich der Absorption das so eben besprochene Euler-Kirchhoff'sche Princip zu betrachten. Nehmen wir dagegen, um uns der Wahrheit mehr zu nähern, an, dafs die zwischen den Atomen innerhalb eines Molecüls thätigen elastischen Kräfte aufser von der ersten Potenz *auch noch von dem Quadrat der Elongation abhängen* [1]), so ergiebt sich neben dem Euler'schen Princip noch der folgende Satz: *Ein Körper absorbirt auch diejenigen Strahlen, deren Schwingungszahlen doppelt so grofs oder halb so grofs sind als die seiner eigenen Molecüle.*

Nennen wir den Euler-Kirchhoff'schen Satz das »*Princip der directen Absorption*« oder »der *Absorption durch Einklang*«, so können wir den vorstehenden als »*Princip der indirecten Absorption*« oder »der *Absorption durch die nächst tiefere oder nächst höhere Octave*« bezeichnen.

Es ist begreiflich, dafs die indirecte Absorption von der directen an Energie übertroffen wird; ebenso läfst sich zeigen, dafs die Absorption durch die tiefere Octave weit energischer wirkt als die durch die höhere Octave. Dadurch rechtfertigt es sich, wenn wir die erstere vorzugsweise berücksichtigen.

In der Regel wird ein Körpermolecül nicht nur einer, sondern vieler unter sich unharmonischer Schwingungen fähig seyn, von denen die einen leichter, die anderen schwieriger ansprechen, und demgemäfs auch die gleich

1) Dieselbe Annahme hat Helmholtz seiner Theorie der Combinationstöne zu Grunde gelegt, Pogg. Ann. Bd. XCIX, S. 497.

oder eine Octave höher oder tiefer gestimmten Wellen mehr oder weniger vollständig absorbiren. Auf welche Weise das Molecül auch in schwingende Bewegung versetzt werden möge, stets werden alle jene Vibrationen zusammen erklingen, welche dem Molecüle vermöge der Art der Verkettung seiner Atome eigen sind. Aus der Akustik ist bekannt, dafs es geradezu unmöglich ist, z. B. eine Metallplatte blofs mit einem einzigen ihrer Eigentöne zum Tönen zu bringen; wie man sie auch schlagen oder streichen mag, es erwacht stets neben dem beabsichtigten Einzelton eine Anzahl jener unharmonischen Obertöne, welche den Klang für unser Ohr so unangenehm rasselnd machen; nur jene Obertöne kommen nicht zu Stande, welche durch besondere Vorkehrungen am Entstehen verhindert sind. Dafs innerhalb eines Körpermolecüls solche Hindernisse bestehen, sind wir nicht berechtigt anzunehmen. Vielmehr erscheint es sachgemäfs, anzunehmen, dafs die Erregung oder Verstärkung einer einzigen der ihm eigenthümlichen einfachen Schwingungen stets auch die Erregung oder Verstärkung seiner übrigen Schwingungen nothwendig im Gefolge habe.

Wir halten uns daher für berechtigt, folgenden Satz auszusprechen:

Wenn ein Molecül durch (directe oder indirecte) Absorption in schwingende Bewegung versetzt wird, so erklingt es nicht blofs in der Schwingungsperiode der absorbirten Welle, sondern sämmtliche ihm eigenthümliche Schwingungsperioden klingen mit.

Durch diese Sätze sind wir nun in den Stand gesetzt, den mechanischen Hergang bei der Fluorescenz des Magdalaroths zu begreifen. Wir nehmen an, dafs das Molecül des Magdalaroths zu schwingen vermöge mit den Schwingungszahlen des Roth, Orange und Gelb von 35 bis 53 der Spectroskopscale, dagegen nur in den nächst tieferen Octaven der gelbgrünen, grünen, blauen und violetten Strahlen, wobei nicht ausgeschlossen bleibt, dafs auch für das genannte Roth, Orange und Gelb noch die tiefere Octave mitklinge. Die Absorption erfolgt also im gröfsten Theile

des Spectrums durch die nächst tiefere Octave, nur zwischen 35 und 53 auch durch Einklang. Durch jede absorbirte *einfache* Wellenbewegung, sey dieselbe roth, oder grün, oder violett, wird das Molecül in die *nämliche* ihm eigenthümliche *zusammengesetzte* schwingende Bewegung versetzt oder darin bestärkt, und zwar am lebhaftesten durch jene Wellen, welche am vollkommensten absorbirt werden. Da von den sichtbaren Strahlen das Roth, Orange und Gelb von 35 bis 53 zu den Eigentönen des Molecüls gehören, so wird es, lebhaft bewegt, in einer aus diesen Tönen gemischten Farbe *selbstleuchten d. h. fluoresciren*, während die ebenfalls mitklingenden tieferen Octaven des Grün, Blau und Violett als zum unsichtbaren ultrarothen Theil des Spectrums gehörig für unser Auge unvernehmbar bleiben. Die Maxima der Fluorescenz müssen auf die nämlichen Theile des Spectrums fallen, in welchen Maxima der Absorption auftreten, also in unserem Falle das Hauptmaximum in den Bereich der selbst in verdünnter Lösung stark absorbirten gelbgrünen Strahlen, ein zweites weniger ausgeprägtes Maximum zwischen *E* und *b*.

Wir sehen, daſs die Theorie von den beobachteten Thatsachen vollkommen Rechenschaft giebt. Man könnte aber fragen, warum fluorescirt denn das gewöhnliche Anilinroth nicht, welches doch eine ähnliche Absorptionserscheinung zeigt wie das Magdalaroth?, Wir antworten: weil dasselbe leuchtende Strahlen nur durch die nächst tiefere Octave, dagegen keine durch Einklang absorbirt, weil es demnach die Fähigkeit nicht besitzt, leuchtende Schwingungen auszusenden.

Der chemische Unterschied zwischen Magdalaroth und gewöhnlichem Anilinroth ist mir nicht bekannt; es ist aber wohl denkbar, daſs ein Molecül durch eine leichte Modification in seinem Bau die Fähigkeit erlangen kann, sichtbare Schwingungen auszusenden, während es vorher nur in tiefen ultrarothen Tönen zu schwingen vermochte.

Als nothwendige Folgerung aus der Theorie würde sich ergeben, daſs jeder Körper, welcher *sichtbare* Strahlen

durch *Einklang* absorbirt, in der aus diesen Strahlen zusammengesetzten Mischfarbe fluoresciren wird. Zeigt sich dagegen im Bereich des sichtbaren Spectrums zwar Absorption, aber keine Fluorescenz, so mufs diese Absorption auf Rechnung der nächst tieferen und höheren Octave gesetzt werden.

Mit der Fluorescenz des Magdalaroths analog ist die bekannte des *Chlorophylls*. Hr. Hagenbach [1]) hat dieselbe neuerdings mit grofser Genauigkeit untersucht; nach seinen Angaben, welche ich an einem schon über ein Jahr gestandenen ätherischen Auszug aus *Herba menthae piperitae* durchaus bestätigt fand, beginnt das fluorescirende Spectrum etwas vor *B* im Roth und erstreckt sich mit der gleichen rothen Färbung, aber mit mannigfach wechselnder Intensität bis über das violette Ende hinaus. Hr. Hagenbach zählt sieben hellere Streifen auf und bezeichnet dieselben vom weniger brechbaren zum brechbareren Ende hin mit I bis VII. Bei der durch längeres Stehen modificirten Blattgrünlösung ist jedoch die Trennung zwischen Streif VI und VII nicht zu bemerken. Der erste Fluorescenzstreif liegt zwischen *B* und *C*, der zweite zwischen *C* und *D* näher bei *D*, der dritte nahe hinter *D*, der vierte unmittelbar vor *E*, der fünfte hinter *b* nach *F* hin, der sechste (aus VI und VII verschmolzen) bedeckt, hinter *F* beginnend, das noch übrige Spectrum. Bei weitem am hellsten ist der erste Streif, der nächsthelle ist der letzte. *Jedem hellen Fluorescenzstreifen entspricht im Absorptionsspectrum ein dunkler Streifen*, von denen der erste bei weitem der intensivste ist; die Absorption im Violett ist weniger intensiv, jedoch stärker als in den übrigen Streifen. Das Spectrum des rothen Fluorescenzlichtes, aus welcher Gegend des fluorescirenden Spectrums es auch genommen werden mag, beginnt genau an der Stelle wo die Fluorescenz auftritt, etwas vor *B*, erstreckt sich bis hinter *C* und ist am hellsten zwischen *B* und *C*. Die wirksamen d. i. die absorp-

1) Untersuchungen über die optischen Eigenschaften des Blattgrüns; Pogg. Ann. Bd. CXLI, S. 245.



tionsfähigen Strahlen, welches ihre eigene Farbe auch seyn mag, erregen im Chlorophyll nur rothe Strahlen von 27 bis 36. Danach müfste z. B. irgend ein Strahl zwischen *B* und *C* nicht blofs Roth von geringerer Brechbarkeit, sondern auch Roth von der Brechbarkeit *C* hervorzurufen im Stande seyn.

Ich suchte diefs nachzuweisen, indem ich eine Lithiumflamme (die rothe Lithiumlinie bei 32) als Erreger benutzte; das Fluoresciren der Chlorophylllösung blieb dabei aber so schwach, dafs es kaum direct, geschweige denn durch das Spectroskop gesehen werden konnte. Auch Hrn. Hagenbach stiegen Zweifel auf an der Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes, welche er aber zu widerlegen suchte. Nach unserem Dafürhalten gilt das Stockes'sche Gesetz für das Blattgrün eben so wenig, als für das Magdalaroth.

Die theoretische Erklärung der Fluorescenz des Chlorophylls liegt nach dem Vorausgegangenen auf der Hand. Das Chlorophyllmolecül ist fähig mit den Schwingungszahlen der Strahlen von 27 bis 36 zu schwingen, jedoch nur mit den nächst tieferen Octaven der brechbareren Strahlen (wobei nicht ausgeschlossen bleibt, dafs auch die nächst tieferen Octaven der Strahlen von 27 bis 36 vertreten seyen). Es absorbirt daher die ersteren durch Einklang, die letzteren vermöge der tieferen Octave. Jeder absorbirte Strahl, indem er die lebendige Kraft des *gesammten Schwingungscomplexes* steigert, bewirkt demnach das *Selbstleuchten* oder *Fluoresciren* in jenen rothen Tönen, welche unter allen Eigentönen des Chlorophyllmolecüls allein in den Bereich des sichtbaren Spectrums fallen.

Das Magdalaroth und das Chlorophyll können wir als die Repräsentanten einer *ersten Klasse* fluorescirender Substanzen betrachten.

II.

Eine *zweite Klasse* fluorescirender Substanzen ist durch weit zahlreichere Beispiele vertreten, so dafs die hieher gehörigen Erscheinungen bisher vorzugsweise als Typus der

Fluorescenzerscheinungen betrachtet wurden. Sie sind es auch, welche ich in einem früher publicirten »Versuch einer Theorie der Fluorescenz« [1]) allein im Auge hatte. Diese Theorie, deren Grundgedanke (Combinationstöne) richtig zu seyn scheint, bedarf nur einer leichten Modification und einer weiteren Ausführung, um, wie ich hoffe, einen vollständigen Einblick in den mechanischen Hergang auch dieser Fluorescenzen zu gewähren.

Auch hier dürfte es sich empfehlen, die theoretischen Erörterungen an ein concretes Beispiel, an die allbekannte Fluorescenz des *Aesculins*, anzuknüpfen. Die wäſsrige Aesculinlösung, an sich farblos und durchsichtig, leuchtet im Sonnen- oder Tageslicht sehr schön hellblau, während bei Kerzenlicht kaum eine Spur von Fluorescenz zu bemerken ist. Das auf der Oberfläche der Flüssigkeit entworfene Spectrum beginnt erst im Violett hinter *G* Fluorescenzlicht zu zeigen, welches etwas hinter *H* seine gröſste Lichtstärke erreicht und sich dann mit abnehmender Intensität noch weit über das gewöhnliche Ende des Spectrums hinaus in dessen ultravioletten Theil erstreckt (bis zur Liniengruppe *O*). *Hier sind es also bloſs dunkelblaue, violette und ultraviolette Strahlen, welche erregend wirken.* In der ganzen Ausdehnung des fluorescirenden Spectrums herrscht *derselbe* bläuliche Farbenton; dieser ist, wie man an dem abgeleiteten Fluorescenzspectrum erkennt, aus allen Farben von Roth bis Violett gemischt; *jeder einfache Lichtstrahl, er sey violett oder ultraviolett, erregt die nämliche aus unzähligen einfachen Lichtarten zusammengesetzte Fluorescenzfarbe.* Das direct durch das Spectroskop gesehene Spectrum des Fluorescenzlichtes erstreckt sich von 35 (etwas hinter *C*) bis zur Mitte zwischen *G* und *H* (etwa 150). Selbstverständlich werden alle erregenden Strahlen von der Aesculinlösung absorbirt, die *Absorption beginnt an derselben Stelle des Spectrums* (142), *wo auch der erste Schimmer der Fluorescenz anfängt.*

1) Pogg. Ann. Bd. CXVII, S. 642.

Um die skizzirten Thatsachen zu erklären, nehmen wir an, dafs das Aesculinmolecül in den Perioden jener dunkelblauen, violetten und ultravioletten Strahlen zu schwingen fähig sey, dagegen nicht in den Perioden der übrigen sichtbaren Strahlen, noch auch in deren nächst tieferen Octaven. Jene brechbareren Strahlen werden demnach *direct* absorbirt, die übrigen leuchtenden Strahlen *weder direct noch indirect*; diese letzteren werden daher ungestört durchgelassen, die Lösung zeigt sich im durchgehenden Lichte farblos.

Hienach müfste jedes Aesculinmolecül selbst-leuchten oder fluoresciren in jenen Farben, welche es direct absorbirt hat. Wir werden jedoch kaum erwarten dürfen, etwa das äufserste Violett in dem Fluorescenzlicht wahrzunehmen, da es selbst im einfallenden Lichte wegen der geringen Empfindlichkeit unserer Netzhaut für so rasche Schwingungen nur schwach sichtbar ist. Das von dem schwingenden Molecül unmittelbar ausstrahlende brechbarste violette Licht kann demnach, wenn ich so sagen darf, wegen seiner geringen »physiologischen Intensität« nur wenig zu der wahrgenommenen Fluorescenzerscheinung beitragen.

Dieselbe erklärt sich aber vollständig, wenn wir annehmen, dafs das Molecül auch noch Schwingungen von langsamer Periode zu machen vermöge, welche, etwa um eine Octave tiefer liegend als die direct absorbirten Strahlen, dem unsichtbaren ultrarothen Theile des Spectrums angehören. *Diese ultrarothen Schwingungen können mit jenen dunkelblauen, violetten und ultravioletten Schwingungen zusammwirkend Combinationstöne liefern, welche vermöge ihrer Schwingungszahlen in den weniger brechbaren sichtbaren Theil des Spectrums fallen.* Obgleich diese Combinationstöne ohne Zweifel an »mechanischer Intensität« zurückstehen werden hinter den primären Schwingungen, denen sie ihre Entstehung verdanken, so ist doch ihre »physiologische Intensität«, d. h. die Empfindlichkeit unseres Auges für ihre Schwingungszahlen, grofs genug um jenen Mangel hinreichend auszugleichen.

Um nun die Entstehung dieser Combinationstöne zu begreifen, ist vor Allem eine klare Vorstellung über den molecularen Bau der Körper nothwendig. Unter einem »*Molecül*« verstehen wir stets, wie in der Chemie, eine Atomgruppe, welche durch die Natur, Anzahl und gegenseitige Lage ihrer Atome völlig bestimmt ist. Diese Atomgruppe ist von einer Aetherhülle umgeben, welche einen integrirenden Bestandtheil des Molecüls ausmacht. Vermöge der Kräfte, welche die Atome zusammenhalten, sind diese fähig um ihre Gleichgewichtslage zu schwingen; die Perioden dieser Schwingungen werden aber nicht beliebige seyn können, sondern sie sind bedingt durch die besondere Art der molecularen Architektonik, durch die *chemische Constitution*; mit anderen Worten, das Molecül ist vermöge seines Baues auf eine gewisse Anzahl einfacher Schwingungen gestimmt. Diese Schwingungen erfolgen, gleichviel ob oder wie der Schwerpunkt des Molecüls schon bewegt ist; sie sind so zu sagen innere Angelegenheiten des Molecüls; wir wollen sie deshalb *intramoleculare* Schwingungen nennen.

Zwischen jedem Molecül und seinen benachbarten sind wieder Molecularkräfte thätig, welche die Molecüle zu einem *Körper* zusammenfügen. Wie durch die chemische Molecularkraft oder *Affinität* das Molecül aus Atomen, so wird durch die physikalische Molecularkraft oder *Cohäsion* der Körper aus Molecülen aufgebaut. Beide Kräfte wirken völlig unabhängig von einander. Durch die erstere wird die *chemische Zusammensetzung*, durch die letztere der *Aggregatzustand* bedingt. Diese physikalische Molecularkraft, welche die Beziehungen der Molecüle unter sich vermittelt, wird die ganzen Molecüle sammt ihren Aetherhüllen, oder, genauer gesagt, die Schwerpunkte derselben, zu Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage befähigen, welche erfolgen ganz unbekümmert darum, ob oder welche Bewegungen innerhalb des Molecüls etwa schon vorhanden sind. Diese *intermolecularen* (durch Cohäsion bewirkten) Schwingungen, wie wir dieselben im Gegensatz zu jenen *intramolecularen* (durch die Affinität bewirkten) nennen wollen,

sind, weil sie nicht von der chemischen Zusammensetzung abhängen, ihrer Periode nach unbestimmt, sie hängen blofs vom Aggregatzustande oder von der Temperatur ab.

Wenn man einen festen Körper erwärmt, so wird dadurch zunächst die lebendige Kraft seiner intermolecularen Schwingungen (d. h. der Schwingungen der ganzen Molecüle) erhöht, zugleich aber, indem eine Ausdehnung d. i. eine gröfsere gegenseitige Entfernung der Schwerpunkte der Molecüle erfolgt, die Thätigkeit der Cohäsionskräfte so geändert, dafs das Molecül (gleichsam jetzt stärker gespannt) dadurch fähig wird, neben den bereits vorhandenen auch kürzere Schwingungsperioden zu liefern. Nachdem der Körper bis zum Weifsglühen erhitzt ist, strahlt derselbe alle Lichtarten vom Roth bis zum Violett aus, und zwar vermöge seiner intermolecularen Schwingungen. Sein Licht bildet ein *continuirliches Spectrum*, gleichviel ob der glühende Körper aus Eisen oder Platin, aus Thonerde oder Magnesia besteht. Wenn auch die intramolecularen Schwingungen, welche sich im Spectroskop durch helle Linien und Bänder offenbaren, gleichzeitig vorhanden wären, sie können auf dem hellen Grunde des continuirlichen Farbenbandes nicht zur Wahrnehmung gelangen. Erst wenn die intermolecularen Beziehungen völlig gelöst, die Cohäsion völlig aufgehoben, d. h. der Körper in den gasförmigen Zustand versetzt ist, können die intramolecularen Schwingungen für sich zur Erscheinung kommen als helle Spectrallinien. Wir sehen also, *dafs das continuirliche Spectrum eines glühenden festen oder flüssigen Körpers durch die intermolecularen, das Linienspectrum eines glühenden Gases durch die intramolecularen Schwingungen erzeugt wird.*

Beide Arten von Schwingungen werden wellenartig fortgepflanzt durch den Aether, welcher den ganzen Raum erfüllend auch die Körpermolecüle frei umfluthet. Bei dieser Fortpflanzung nehmen wir an, dafs die elastische Kraft, welche die Schwingungen eines Aetheratoms unterhält, der jeweiligen Entfernung desselben aus seiner Gleichgewichts-

lage (Elongation) proportional sey. Diese Annahme gründet sich auf die Voraussetzung, dafs die Schwingungsweite eines Atoms sehr klein bleibe im Vergleich mit dem gegenseitigen Abstand der benachbarten Atome. So gerechtfertigt diese Annahme für den *freien Aether* auch seyn mag, für die einander näher gerückten Atome der an das Molecül *gebundene Aetherhülle* wird sie nicht mehr zulässig seyn. Für diese werden wir vielmehr, um der Wahrheit näher zu kommen, annehmen müssen, *dafs die elastische Kraft nicht nur von der ersten, sondern auch noch von der zweiten Potenz der Elongation abhänge.*

Denselben Unterschied, wie für die elastischen Kräfte des freien und des gebundenen Aethers, müssen wir statuiren für die elastischen Kräfte, welche einerseits die intermolecularen, andererseits die intramolecularen Schwingungen der Körpertheilchen unterhalten. Der gegenseitige Abstand der Körpermolecüle von einander dürfte hinlänglich grofs seyn, um die elastische Kraft, welche das Molecül zur Gleichgewichtslage hinzieht, der Elongation proportional zu setzen. Für die eng verketteten Atome innerhalb eines Molecüls wird jedoch jene Voraussetzung nicht mehr gestattet seyn. Auch hier sehen wir uns zu der Annahme genöthigt, *dafs die elastische Kraft, welche die intramolecularen Schwingungen der Körperatome unterhält, auch noch von der zweiten Potenz der Elongation abhänge.* Wir haben diese Annahme schon oben bei der Erörterung der Florescenzerscheinungen erster Klasse ausgesprochen, und daraus das Princip der indirecten Absorption gefolgert.

Auch die Fluorescenz zweiter Klasse betrachten wir als einen Vorgang, welcher sich innerhalb des Körpermolecüls und der mit ihm verbundenen Aetherhülle vollzieht. Wenn nämlich zwei von den Körperatomen erregte pendelartige Schwingungen ein Atom der Aetherhülle ergreifen, so wird die schwingende Bewegung, welche dasselbe annimmt, nicht blofs aus jenen primären Schwingungen zusammengesetzt seyn (wie das im freien Aether der Fall wäre), *sondern es werden namentlich noch zwei pendelartige Schwingungen*

hinzukommen, deren Schwingungszahlen resp. gleich der Differenz und gleich der Summe der Schwingungszahlen der primären Bewegungen sind. Diese beide Schwingungen, der *Differenzton* und der *Summationston* (nach Helmholtz) sind beide in der Bewegung der Aetherhülle *objectiv vorhanden,* und pflanzen sich durch den freien Aether ebenso wie die primären Schwingungen der Körperatome unverändert fort. *Das Molecül sammt seiner Aetherhülle leuchtet also nicht blos in den seinen Atomen eigenthümlichen Lichtarten, sondern auch noch mit allen möglichen aus diesen combinirten Differenz- und Summationstönen.* Die letzteren, auch an mechanischer Intensität hinter den Differenztönen zurück stehend, werden sich der Wahrnehmung entziehen, weil sie ihrer hohen Schwingungszahlen wegen zu den ultravioletten Strahlen gehören. Die Differenztöne dagegen fallen, für die Fluorescenzen zweiter Klasse, gerade in die hellsten Theile des sichtbaren Spectrums und erscheinen in ihrer Mischung als Fluorescenzlicht.

Halten wir nun fest, dafs nach einem bereits oben ausgesprochenen Satze, jeder absorbirte einfache Strahl in dem Molecül alle Schwingungen wachruft oder verstärkt, welche demselben eigen sind, und nehmen wir an, dafs aufser den direct absorbirten dunkelblauen, violetten und ultravioletten Schwingungen auch noch eine Gruppe ultrarother Schwingungen zu den Eigentönen des Aesculinmolecüls gehöre, so erklärt sich dessen Fluorescenzerscheinung vollständig. Die Schwingungszahlen jener direct absorbirten brechbareren Strahlen seyen etwa zwischen 725 und 1100 Billionen per Secunde enthalten, die der im Molecül erregten ultrarothen Schwingungen zwischen 370 und 400 Billionen, so werden die daraus hervorgehenden Differenztöne das Bereich von 325 bis 730 Billionen Schwingungen umfassen, d. h. das von dem Molecül ausstrahlende Fluorescenzlicht wird nebst ultrarothen Strahlen alle Farben des sichtbaren Spectrums aufweisen [1]).

1) Bei den Fluorescenzen erster Klasse gehören sämmtliche Differenztöne in das Gebiet der unsichtbaren ultrarothen Strahlen.

Aufser den bisher betrachteten giebt es noch eine Klasse von Fluorescenzerscheinungen, welche Hr. Pierre als *zusammengesetzte* bezeichnet. Bei ihnen zeigt das fluorescirende Spectrum an verschiedenen Stellen verschiedene Färbung und auch das abgeleitete Fluorescenzspectrum erweist sich an verschiedenen Stellen verschieden zusammengesetzt. Beispiele hiefür sind die Lakmus- und die Quassiatinctur [1]. Man kann solche Erscheinungen willkürlich hervorrufen, indem man mehrere einfach fluorescirende Flüssigkeiten, z. B. Magdalaroth, Curcuma und Aesculin, mit einander mischt. Da die Ursache der Fluorescenz innerhalb des Molecüls ihren Sitz hat, so werden sich die einzelnen fluorescirenden Molecüle, so lange sie nicht chemisch auf einander wirken, gegenseitig nicht stören. Hieraus wäre zu schliefsen, dafs z. B. in der Lakmustinctur drei verschiedene fluorescirende Substanzen enthalten sind.

Die hier vorliegende *Theorie der Fluorescenz* giebt, wie es scheint, über alle hieher gehörigen Erscheinungen genügende Rechenschaft, obgleich sie mit dem bisher als Grundgesetz allgemein angenommenen Stokes'schen Gesetz in Widerspruch steht. Sie nimmt nämlich an, dafs jeder wirksame d. i. absorbirte Lichtstrahl alle dem Molecül eigenen Schwingungen wecke, gleichviel ob deren Schwingungszahl gleich, kleiner oder gröfser sey als diejenige des erregenden Strahls. *An dem Magdalaroth wurde dieses Verhalten experimentell nachgewiesen.*

Für die Fluorescenzen zweiter Klasse ist dieser Nachweis deswegen schwierig, weil man sich nicht leicht ein *homogenes* Licht von hoher Brechbarkeit und solcher Intensität verschaffen kann, das man erwarten dürfte, im Fluorescenzspectrum die Strahlen von höherer Brechbarkeit, für welche unser Auge so wenig empfindlich ist, noch wahrzunehmen. Ich hoffe übrigens, diesen Nachweis später noch liefern zu können. Das Ergebnifs beim Magdalaroth dürfte indessen hinreichen, um das Stokes'sche Gesetz völlig zu entkräften.

1) Pierre, Sitzungsberichte d. Wiener Akad. Bd. LIII, II. Abth.

Fassen wir die Resultate unserer bisherigen Erörterungen zusammen, so theilen sich nach den Gesichtspuncten der Theorie die Fluorescenzerscheinungen in folgende drei Klassen:

I. Klasse: *Fluorescenz durch Resonanz.* Eine Gruppe weniger brechbarer Lichtstrahlen wird direct, die brechbareren indirect (durch die nächst tiefere Octave) absorbirt. Die Substanz fluorescirt in der Mischfarbe der direct absorbirten Strahlen. Beispiele: Magdalaroth, Chlorophyll.

II. Klasse: *Fluorescenz durch Differenztöne.* Die brechbareren Strahlen werden direct und theilweise indirect absorbirt, und erregen nebst ihren eigenen noch eine Gruppe ultrarother Schwingungen. Die Substanz fluorescirt in der Mischfarbe aus den Differenztönen, welche jene brechbareren schwach leuchtenden oder dunkeln mit diesen wenig brechbaren dunkeln Strahlen erzeugen. Beispiele: Aesculin, Chinin, Curcuma.

III. Klasse: *Zusammengesetzte Fluorescenz.* Sie zeigt sich, wenn zwei oder mehrere fluorescirende Substanzen I. oder II. Klasse mit einander gemischt sind, ohne chemisch auf einander zu wirken. Beispiele: Lakmus, Quassia.

III.

Um das bisher Vorgetragene mathematisch zu begründen, bezeichnen wir mit m die Masse eines im Molecularverbande befindlichen Körperatoms, und mit x die Entfernung desselben von seiner Gleichgewichtslage zur Zeit t. Die Kraft, welche das Atom in die Gleichgewichtslage zurückzuführen strebt, sey nicht blos von der ersten, sondern auch von der zweiten Potenz der Elongation abhängig, und werde ausgedrückt durch

$$ax + bx^2,$$

wo a und b constante Coëfficienten sind. Dieser Ausdruck involvirt zugleich die Annahme, dafs eine Verschiebung nach der Seite der negativen x eine andere elastische Kraft entwickle als eine Verschiebung nach der Seite der positiven x, eine Annahme, welche wir gewifs für ein in den

molecularen Bau eingefügtes Körperatom als zutreffend anerkennen müssen. Aufser der elastischen Kraft wirke auf das Atom noch eine Aetherwelle mit periodisch veränderlichem Impuls, dessen Intensität ausgedrückt sey durch

$$f \sin pt.$$

Die Differentialgleichung der Bewegung des Körperatoms lautet alsdann

$$(1) \qquad -m\frac{d^2x}{dt^2} = ax + bx^2 + f \sin pt.$$

Um sie zu integriren, betreten wir den von Helmholtz[1]) gezeigten Weg; wir denken uns x in eine Reihe nach Potenzen einer kleinen Gröfse ε entwickelt, und setzen

$$(2) \qquad x = \varepsilon x_1 + \varepsilon^2 x_2 + \varepsilon^3 x_3 + \ldots.$$

$$(2a) \qquad f = \varepsilon f_1.$$

Werden diese Ausdrücke in (1) eingeführt und die mit gleichhohen Potenzen von ε multiplicirten Glieder einzeln gleich Null gesetzt, so ergiebt sich zur Bestimmung der Gröfsen x_1, x_2, x_3, ... die folgende Reihe von Differentialgleichungen:

$$(3a) \qquad ax_1 + m\frac{d^2x_1}{dt^2} = -f_1 \sin pt$$

$$(3b) \qquad ax_2 + m\frac{d^2x_2}{dt^2} = -bx_1^2$$

$$(3c) \qquad ax_3 + m\frac{d^2x_3}{dt^2} = -2bx_1x_2$$

. . . .

Das vollständige Integral der Gleichung (3a) ist nun

$$(4) \qquad x_1 = A \sin\left(t\sqrt{\frac{a}{m}} + \varphi\right) + \frac{f_1}{mp^2 - a} \sin pt$$

wo A und φ zwei willkührliche Constante sind.

Führen wir diesen Werth von x_1 in die Gleichung (3b) ein, indem wir der Kürze wegen

$$\frac{f_1}{mp^2 - a} = B$$

setzen, so wird dieselbe nach einer leicht zu übersehenden Umformung

1) Ueber Combinationstöne; Pogg. Ann. Bd. XCIX, S. 497.

$$a x_2 + m \frac{d^2 x_2}{dt^2} = - b \Big\{ \tfrac{1}{2}(A^2 + B^2) - \tfrac{1}{2} A^2 \cos\left(2t\sqrt{\tfrac{a}{m}} + 2\varphi\right) - \tfrac{1}{2} B^2 \cos(2pt) + AB \cos\left(\left(p - \sqrt{\tfrac{a}{m}}\right)t - \varphi\right) - AB \cos\left(\left(p + \sqrt{\tfrac{a}{m}}\right)t + \varphi\right) \Big\}$$

Das Integral derselben lautet

$$x_2 = -\frac{b}{2a}(A^2 + B^2) + A \sin\left(t\sqrt{\tfrac{a}{m}} + \varphi\right) - \frac{bA^2}{6a}\cos\left(2t\sqrt{\tfrac{a}{m}} + 2\varphi\right) - \frac{bB^2}{2(4mp^2 - a)} \cdot \cos(2pt) + \frac{aAB}{m\left(p - \sqrt{\tfrac{a}{m}}\right)^2 - a}\cos\left(\left(p - \sqrt{\tfrac{a}{m}}\right)t - \varphi\right) - \frac{bAB}{m\left(p + \sqrt{\tfrac{a}{m}}\right)^2 - a}\cos\left(\left(p + \sqrt{\tfrac{a}{m}}\right)t + \varphi\right)$$

oder abgekürzt geschrieben

$$(5) \qquad x_2 = -\frac{b}{2a}(A^2 + B^2) + A \sin\left(t\sqrt{\tfrac{a}{m}} + \varphi\right) - M\cos\left(2t\sqrt{\tfrac{a}{m}} + 2\varphi\right) - N\cos 2pt + P\cos\left(\left(p - \sqrt{\tfrac{a}{m}}\right)t - \varphi\right) - Q\cos\left(\left(p + \sqrt{\tfrac{a}{m}}\right)t + \varphi\right)$$

worin

$$(6) \qquad \begin{cases} M = \dfrac{bA^2}{6a}, \\ N = \dfrac{bf_1^2}{2(4mp^2 - a)(mp^2 - a)^2}, \\ P = \dfrac{bf_1 A}{\left(m\left(p - \sqrt{\tfrac{a}{m}}\right)^2 - a\right)(mp^2 - a)}, \\ Q = \dfrac{bf_1 A}{\left(m\left(p + \sqrt{\tfrac{a}{m}}\right)^2 - a\right)(mp^2 - a)} \end{cases}$$

ist. Bleiben wir bei dieser zweiten Annäherung unter Vernachlässigung der höheren Glieder der Reihe (2) stehen, so erkennen wir, dafs aufser dem Eigenton des Atoms, des-

sen Schwingungszahl $\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{a}{m}}$ ist, und dem Ton der ankommenden Welle (Schwingungszahl $\frac{p}{2\pi}$) auch noch die nächsthöheren Octaven dieser Töne ($\frac{2}{2\pi}\sqrt{\frac{a}{m}}$ und $\frac{2p}{2\pi}$) und der Differenz- und Summationston (mit den Schwingungszahlen $p-\sqrt{\frac{a}{m}}$ und $p+\sqrt{\frac{a}{m}}$) in der Bewegung des Atoms vorhanden sind.

Im Allgemeinen, wenn die Schwingungszahl der ankommenden Welle in keiner besonderen Beziehung steht zu der Schwingungszahl des Atoms selbst, werden die Amplituden dieser Töne klein bleiben gegenüber der Amplitude des Eigentons, und diese selbst wird keinen wesentlichen Zuwachs erhalten aus der lebendigen Kraft der Welle, d. h. die Welle wird nur wenig geschwächt weiterziehen.

Nehmen wir dagegen an, die Schwingungszahl der Welle sey gleich der Schwingungszahl des Atoms, also $p=\sqrt{\frac{a}{m}}$, so werden die Amplituden B, N, P und Q unendlich grofs, d. h. die Welle, welche mit dem Eigenton des Molecüls im Einklang ist, ist bestrebt die Amplitude dieses Tons über alle Gränzen hinaus zu steigern, was in Wirklichkeit freilich nur bis zur Zerreifsung des Molecularverbandes (chemische Wirkung) gehen kann. Zu dieser Steigerung der lebendigen Kraft des schwingenden Atoms wird selbstverständlich die lebendige Kraft der Welle verbraucht, d. h. die Welle wird *absorbirt*. Wir haben also *das Princip der directen Absorption*: *Ein schwingendes Körpertheilchen absorbirt eine dasselbe treffende Welle, wenn diese im Einklang schwingt mit einer der Eigenschwingungen des Theilchens.*

Nehmen wir ferner an, die Schwingungszahl der Welle sey halb so grofs als diejenige des Atoms, d. i. $p=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{a}{m}}$, so wird die Amplitude N unendlich grofs; die Welle wird demnach absorbirt, verstärkt aber doch nur den Eigenton des schwingenden Atoms; denn die zur Amplitude N (gegen

welche jetzt alle übrigen verschwinden) gehörige Schwingungszahl ist $2p=\sqrt{\frac{a}{m}}$.

Endlich werde die Schwingungszahl der Welle doppelt so grofs angenommen als diejenige des Atoms, also $p=2\sqrt{\frac{a}{m}}$ gesetzt. Dann wird die Amplitude P unendlich grofs, die Welle wird also ebenfalls absorbirt, indem sie wiederum den Eigenton des Atoms verstärkt; die zur Amplitude P gehörige Schwingungszahl ist nämlich

$$p-\sqrt{\frac{a}{m}}=2\sqrt{\frac{a}{m}}-\sqrt{\frac{a}{m}}=\sqrt{\frac{a}{m}}.$$

Für andere Schwingungszahlen der Welle als die genannten tritt, so lange wir bei der zweiten Annäherung stehen bleiben, ein Unendlichwerden irgend einer Amplitude *nicht* ein, somit auch keine Absorption.

Die beiden vorstehenden Sätze fassen wir zusammen als *Princip der indirecten Absorption*: *Ein schwingendes Körpertheilchen absorbirt eine daselbst treffende Wellenbewegung, wenn diese eine Octave höher oder tiefer schwingt als eine der Eigenschwingungen des Theilchens.*

Um die beiden Arten der indirecten Absorption ihrer Energie nach mit einander zu vergleichen, setzen wir in dem Ausdruck für N

$$p=\tfrac{1}{2}\sqrt{\frac{a}{m}}+\delta$$

wo δ eine sehr kleine Gröfse vorstellt, deren höhere Potenzen zu vernachlässigen sind. Dann wird

$$N=\frac{2bf_1^2}{9a^2\sqrt{am}\,.\,\delta}.$$

Setzen wir ebenso in P

$$p=2\sqrt{\frac{a}{m}}+\delta$$

so ergiebt sich

$$P=\frac{bf_1 A}{6a\sqrt{am}\,.\,\delta}$$

folglich das Verhältnifs



$$\frac{P}{N} = \tfrac{3}{4} \cdot \frac{A}{f_1} \cdot a$$

oder, weil $f = \varepsilon f_1$ ist:

$$\frac{P}{N} = \tfrac{3}{4} \cdot \frac{\varepsilon A}{f} \cdot a$$

Die Gröſse εA (die anfängliche Amplitude des schwingenden Atoms) und f (die Amplitude der zu absorbirenden Wellenbewegung) sind mit einander vergleichbar und wahrscheinlich nur wenig von einander verschieden. Dagegen wird a, die elastische Kraft in der Entfernungseinheit, durch eine enorm groſse Zahl ausgedrückt [1]). Die Amplitude, welche das schwingende Atom bei der Absorption durch die tiefere Octave zu erreichen strebt, wird demnach die Amplitude bei der Absorption durch die höhere Octave weit übertreffen.

Was die Theorie der Combinationstöne anlangt, welche oben als die Ursache der Fluorescenzen zweiter Klasse angegeben worden sind, so ist dieselbe, mit der Helmholtz'schen Theorie der akustischen Combinationstöne durchaus übereinstimmend, kurz folgende.

Ein Atom der Aetherhülle eines Molecüls besitze die Masse μ, und zur Zeit t die Elongation x. Auſser von der elastischen Kraft $\alpha x + \beta x^2$ werde es noch ergriffen von zwei durch die Körperatome des Molecüls erregten Aetherwellen, deren Einwirkungen durch

$$f \sin(pt) \text{ und } g \sin(qt + \gamma)$$

ausgedrückt seyn sollen. Die Differentialgleichung seiner Bewegung

$$-\mu \frac{d^2 x}{d t^2} = \alpha x + \beta x^2 + f \sin(pt) + g \sin(qt + \gamma)$$

1) Setzen wir z. B. die Masse eines Wasseratoms $= 1$, so ist dessen Schwingungszahl $n = \frac{\sqrt{a}}{2\pi}$, folglich $a = 4\pi^2 n^2$. Nehmen wir $n =$ der Schwingungszahl der Wasserstofflinie $C = 475 \,.\, 10^{12}$, so wäre $a = 4\pi^2 \,.\, 475^2 \,.\, 10^{24} = 891 \,.\, 10^{28}$, d. i. eine Zahl, welche mit 31 Ziffern geschrieben wird.



liefert, wenn man wieder

$$x = \varepsilon x_1 + \varepsilon^2 x_2 + \varepsilon^3 x_3 + \dots$$
$$f = \varepsilon f_1$$
$$g = \varepsilon g_1$$

setzt, und genau so wie oben verfährt, als erste Annäh

$$x_1 = A \sin\left(t \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} + \varphi\right) + u \sin(pt) + v \sin(qt +$$

worin

$$u = \frac{f_1}{\mu p^2 - \alpha} \text{ und } v = \frac{g_1}{\mu p^2 - \alpha}$$

ist. Nun kann aber der Eigenton des Aetheratoms, d

Schwingungszahl $\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}$ ist, weggelassen werden, wei

selbe, wenn auch Anfangs vielleicht vorhanden, jede

bald erlischt. Es bleibt also noch als erste Annäher

$$x_1 = u \sin pt + v \sin(qt + \gamma).$$

Die zweite Annäherung, ebenfalls mit Weglassung de

gentons, ergiebt sich wie folgt:

$$x_2 = -\frac{2\alpha}{\beta}(u^2 + v^2) - \frac{\beta u^2}{2(4\mu p^2 - \alpha)} \cos 2pt$$

$$-\frac{\beta v^2}{2(4\mu q^2 - \alpha)} \cos(2qt + 2\gamma) + \frac{\beta uv}{\mu(p-q)^2 - \alpha} \cos((p-q)$$

$$+ \frac{\beta nv}{\mu(p+q)^2 - \alpha} \cos((p+q)t + \gamma),$$

und fast in sich ausser den nächst höheren Octaven

primären Töne (Schwingungszahlen $\frac{2p}{2\pi}$ und $\frac{2q}{2\pi}$) auch

den *Differenzton* $\left(\frac{p-q}{2\pi}\right)$ und den *Summationston* $\left(\frac{p}{}\right.$

welche beide in der Bewegung des Aetheratoms ob

vorhanden, sich mit den primären Tönen in den umg

den freien Aether fortpflanzen.

IV. *Untersuchungen über den Elektrophor; von Wilhelm von Bezold.*

Die folgenden Zeilen enthalten eine Untersuchung, welche ihrem Hauptinhalte nach bereits in zwei Abhandlungen in den Sitzungsberichten der k. bayer. Akad. d. Wiss. veröffentlicht wurde [1]) und welche ich hier mit Zusätzen besonders auch mit sorgfältigerer Berücksichtigung der Literatur, wiedergebe. Die ganze Arbeit verdankt ihren Ursprung einer gelegentlichen Aeufserung meines Collegen Beetz, welcher mich gesprächsweise darauf aufmerksam machte, dafs die Versuche über das elektrische Verhalten eines Elektrophorkuchens nicht immer mit jener Sicherheit gelingen, welche man bei einem Apparate erwarten sollte, dessen Functionen man vollkommen zu kennen glaubt. Da ich damals gerade mit meinen vor Kurzem beschriebenen Versuchen über die elektrische Entladung beschäftigt war, und deshalb das empfindliche Pulvergemisch aus Schwefel und Mennige bei der Hand hatte, so lag es mir nahe, dieses Gemisch sofort zur Prüfung des Elektrophorkuchens anzuwenden. Ich kam dabei nicht nur zu der Ueberzeugung, dafs man in diesem Pulvergemische wirklich ein vortreffliches Mittel besitzt, um das Spiel dieses Apparates zu erforschen, sondern auch zu der anderen, dafs dieses Spiel noch lange nicht so vollständig ergründet ist, als man im Allgemeinen annimmt.

Die heut zu Tage herrschende Theorie des Elektrophors stammt bekanntlich von Riefs her, und sie ist es, welche man in allen Lehrbüchern wiederfindet.

Diese Theorie besteht im Wesentlichen darin, dafs sich in dem Elektrophorkuchen während des Reibens drei Schichten bilden: zwei gleichnamige an den beiden Oberflächen und eine entgegengesetzt elektrische im Innern. Von diesen drei Schichten soll die eine auf die Bodenplatte über-

1) Sitzung vom 2. Juni 1870 und vom 7. Januar 1871.

gehen, so dafs nun mehr zwei ungleichnamige auf dem Kuchen zurückbleiben, durch deren Zusammenwirken sich alsdann sämmtliche Erscheinungen nach bekannten Gesetzen erklären lassen. Zwischen Kuchen und Schild soll im Allgemeinen kein Uebergang von Elektricität stattfinden, ausgenommen den Fall, in welchem die Elektrisirung des Kuchens eine bestimmte Gränze überschreitet.

Diese Theorie enthält zwei sehr bedenkliche Punkte:

Erstens läfst sich der Versuch, auf welchen Riefs seine Annahme von den drei Schichten stützt, eben so gut anders und zwar einfacher erklären, als es von ihm geschehen ist, und

zweitens sieht man ohne besondere Begründung durchaus nicht ein, weshalb ein Uebergang von Elektricität nur zwischen Kuchen und Bodenplatte nicht aber zwischen Schild und Kuchen stattfinden soll.

Im Folgenden soll nun zuerst gezeigt werden, dafs der ersterwähnte Versuch wirklich anders erklärt werden mufs. Dann aber soll an der Hand der Thatsachen eine möglichs vollständige Theorie aufgestellt werden, wobei dann auch der zweite Punkt eine einfache Erledigung finden wird.

Es liegt in der Natur der Sache, dafs hiebei auch die bereits bekannten Fundamentalversuche an diesem Apparate abermals, wenn auch mit einigen Abänderungen, wiederholt und im Zusammenhange vorgetragen werden mufsten, um für die theoretische Behandlung eine ausreichende Basis zu gewinnen. Ganz neu und für die Theorie von höchster Bedeutung scheinen mir jedoch die als dritter und vierter aufgeführten Versuche.

Ehe jedoch von diesen Versuchen selbst gesprochen wird, mufs ich eine kurze Erörterung über die Methoden vorausschicken, welche man bei derartigen Untersuchungen anwenden kann, um Klarheit zu gewinnen über die Bedeutung, welche das Pulvergemisch für diesen Zweck besitzt.

Diese Betrachtung soll deshalb als erster einleitender Abschnitt den beiden anderen eben bezeichneten vorangehen.

I.

§. 1. Um das Verhalten der einzelnen Theile eines elektrisirten Isolators zu untersuchen, hat man bisher vorzugsweise zwei Hülfsmittel angewendet. Man hat nämlich entweder den Körper direct an ein Elektroskop angelegt, oder wenn diefs unthunlich war, eine Probescheibe zur Uebertragung benutzt.

Die Angaben, welche man auf diese Weise erhält, müssen mit grofser Vorsicht benutzt werden, wenn sie nicht zu Fehlschlüssen führen sollen.

Gesetzt man erhalte nach Anlegen eines elektrisirten Körpers (etwa eines Elektrophorkuchens) an den Knopf eines Elektroskopes einen positiven Ausschlag, *so darf man daraus noch durchaus nicht den Schlufs ziehen, dafs sich an der untersuchten Stelle des betreffenden Körpers wirklich positive Elektricität befinde.*

Ein solcher Ausschlag lehrt nur, dafs an der betreffenden Stelle *negative* Elektricität angezogen und positive abgestofsen wird. Bleibt der Ausschlag bestehen auch nach Entfernung des Körpers, so ist zugleich entweder positive Elektricität auf das Elektroskop oder negative auf den Körper übergegangen.

Man erfährt demnach durch das Elektroskop nur den Sinn der an dem betreffenden Punkte wirkenden Kraftcomponente.

Zu noch viel gröfseren Fehlschlüssen kann die Anwendung der Probescheibe führen. Eine solche kann bekanntlich auf zweierlei Weise benutzt werden, entweder berührt man mit der beständig isolirten Scheibe zuerst den zu prüfenden Körper und dann das Elektroskop, oder man verbindet dieselbe während der ersten Berührung einen Augenblick leitend mit der Erde. Im ersteren Falle kann es eintreten, dafs die abgehobene Scheibe gar keine Elektricität besitzt, selbst wenn an der berührten Stelle solche vorhanden, oder anderweitig vertheilte Mengen wirklich eine Scheidungskraft an der fraglichen Stelle ausgeübt hätten. Es handelt sich nämlich hiebei einzig und allein darum,

ob die Kraft, welche zwischen dem Isolator und der Probescheibe thätig ist, hinreichende Stärke besitzt, um einen Uebergang von Elektricität zwischen beiden zu gestatten. Nur wenn diefs der Fall ist, kann man auf diesem Wege überhaupt eine elektroskopische Anzeige erhalten, welche aber alsdann wiederum nichts anderes angiebt als die Richtung der Kraft, welche normal zur Probescheibe wirksam war.

Die Prüfung mit Hülfe des momentan abgeleiteten Scheibchens ist vorzugsweise dann anwendbar, wenn die wirkenden Kräfte zu klein sind, um einen Uebergang zwischen Körper und Scheibe zu gestatten. Dann wird die abgestofsene Elektricität durch die mit der Erde verbundene Leitung entfernt, und nur die angezogene bleibt zurück, und giebt alsdann einen Ausschlag am Elektroskope. War hingegen die Wirkung auf das Scheibchen zu stark, so wird die dünne Luftschicht zwischen dem zu prüfenden Körper und der Probescheibe von Funken durchbrochen, und man erhält nachher keine oder zu schwache Anzeigen von Elektricität. Selbstverständlich erhält man auch hiebei nur Angaben über den Sinn der wirkenden Kraft *ohne irgend welche Andeutung über den Sitz derselben*. Rückschlüsse auf die Gröfse dieser Kraft sind vollkommen unzulässig, da man nur selten mit Sicherheit wissen kann, ob in dem betreffenden Falle die dünne trennende Luftschicht als vollkommener Isolator gewirkt hat oder ob sie von Funken durchbrochen wurde.

Riefs legt den Angaben der auf die zuletzt beschriebene Weise benutzten Probescheibe eine ganz andere Bedeutung bei. In seiner Abhandlung »über die Doppelinfluenz usw.«[1]) sagt er (S. 218) bei Gelegenheit der Untersuchung einer einseitig mit Stanniol belegten Paraffinscheibe: »Auf ihre Paraffinfläche wurde eine Probescheibe (von 10 Lin. Durchmesser aus dem dünnsten Kupferblech, das an einem Glasstabe befestigt war) gesetzt, ableitend berührt, isolirt abgehoben und an einem Säulenelektroskope

1) Diese Annalen Bd. CXXXI, S. 215 bis 236.

geprüft. Gab das Elektroskop negative Elektricität an, so war *die untersuchte Stelle* der Paraffinscheibe positiv elektrisch, und negativ, wenn das Elektroskop positive Elektricität angab. «

Bedenkt man jedoch, dafs eine solche Scheibe auch negative Elektricität angeben würde, wenn man sie nur in der Luft einem positiv geladenen Körper mehr oder weniger nähern, einen Augenblick ableitend berühren, und dann in grofse Entfernung von diesem Körper bringen würde, so sieht man sofort ein, dafs diese Auffassung unhaltbar ist.

Gerade der Versuch I, den Riefs a. a. O. beschreibt, müfste genau ebenso ausfallen, wenn man sich die Paraffinplatte durch eine Luftplatte ersetzt dächte, d. h. wenn man das Paraffin ganz aufser Spiel liefse und nur der vorher durch Influenz geladenen Stanniolfläche die Probescheibe bis auf gewisse Entfernung nahe brächte, sie momentan ableitend berührte und dann an das Elektroskop anlegte.

Durch eine an einem isolirenden Stabe befestigte nur im Augenblicke der Untersuchung ableitend berührte Probescheibe erfährt man demnach nur den Sinn der in die Normale des Scheibchens fallenden Componente der elektrischen Gesammtkraft, vorausgesetzt, dafs sämmtliche wirkenden Elektricitätsmengen auf ein und derselben Seite der erweiterten Ebene des Probescheibchens liegen. Hat man mit einem solchen Scheibchen eine Fläche berührt, und findet man alsdann nach dem Abheben das Scheibchen positiv elektrisch, so weifs man, wenn alle wirkenden Elektricitätsmengen sich auf der der Fläche zugewandten Seite des Scheibchens befanden, dafs senkrecht zu dieser Fläche eine Kraft thätig war, welche positive Elektricität in dem Sinne der nach einwärts gerichteten Normalen der Fläche zu bewegen suchte.

Die unrichtige Deutung der Angaben einer solchen Probescheibe wurde die Veranlassung, dafs man eine Reihe von Erscheinungen als Influenzerscheinungen (sogenannte Doppelinfluenz) aufgefafst hat, welche im Grunde nichts ande-

res sind als Folgen der durch sehr gute Isolatoren nicht oder nicht wesentlich gestörten elektrischen Fernwirkung.

Aber auch bei richtiger Beurtheilung der Angaben einer solchen Probescheibe ist die Anwendung derselben in sehr vielen Fällen immer noch von einem anderen grofsen Uebelstande begleitet. Auf einer solchen Scheibe ist nämlich im Augenblicke der Ableitung der Werth der Potentialfunction jederzeit gleich Null. Hat man nun Elektricität nur auf Nichtleitern vertheilt d. h. an feste Punkte gebunden, so wird durch Annäherung einer solchen Scheibe zwar nicht die Anordnung aber doch im Allgemeinen die Kraftrichtung allenthalben geändert. Ist hingegen aufserdem noch auf Leitern Elektricität vertheilt, so erfährt auch die Anordnung dieser Elektricitätsmengen durch Annäherung der abgeleiteten Probescheibe wesentliche Veränderungen. Es beziehen sich demnach alle Angaben, welche man mit Hülfe solcher abgeleiteter Scheibchen auch im günstigsten Fall erhalten kann, nur auf das durch die Anwesenheit des Scheibchens mehr oder weniger stark modificirte System von Kräften.

§. 2. Viel günstiger gestalten sich die Verhältnisse bei Anwendung des empfindlichen Pulvergemisches als Prüfungskörper.

Man erfährt vermittelst desselben zwar zunächst auch nur den Sinn der in die Normale der bestreuten Fläche fallenden Componente, d. h. man weifs, an den vom gelben Schwefel bedeckten Stellen wird negative Elektricität gegen die Fläche hingezogen, an den von der rothen Mennige bedeckten, positive. Aber man hat dabei den unberechenbaren Vortheil, dafs man dieses Resultat nicht nur für einen einzigen Punkt, wie bei directer Anwendung des Elektroskopes oder nur als Mittelwerth für ein gröfseres Flächenstück, wie bei der Probescheibe erhält, sondern, dafs sich das elektrische Verhalten jedes einzelnen Punktes ausgedehnter Flächen mit einem einzigen Blick übersehen läfst. Aufserdem gestattet die eigenthümliche Anordnung

dieser Pulver meist einen ziemlich sicheren Rückschlufs auf den Sitz und die Entstehung der wirkenden Elektricitätsmengen.

Eine geriebene Fläche zeigt nach dem Bestäuben Streifen, welche die Richtung des Reibens angeben. War Elektricität durch Funkenentladung auf die Fläche übergegangen, so erhält man eigentliche Staubfiguren, nach Glimmentladungen Staubflecke. Hat man es hingegen mit den Folgen von Fernwirkung zu thun, so findet man gröfsere Flächenstücke mit ein und demselben Pulver ziemlich gleichförmig bedeckt. Die kleinste Einwirkung störender Einflüsse benachbarter Körper, einer Spitze usw. wird dem Auge sofort wahrnehmbar, und wer sich die Mühe geben will, die später beschriebenen Versuche mit einer guten (glänzenden) Ebonitplatte zu wiederholen, der wird sich des Staunens nicht erwehren können über die Einfachheit und Präcision des genannten Hülfsmittels und über die Schönheit der Erscheinungen.

Ebenso wird man sich überzeugen, dafs die mit den früher angewendeten Hülfsmitteln erhaltenen Resultate eben wegen solcher localen Störungen stets mit grofser Unsicherheit behaftet seyn müssen.

Man kann in dieser Hinsicht folgende recht lehrreiche Versuche anstellen, welche vortreffliche Gelegenheit bieten, die verschiedenen hier erwähnten Punkte zu studiren:

Führt man auf die eine Fläche einer Ebonitplatte, welche auf isolirende Stützen gelegt und aufserhalb des Wirkungskreises von Spitzen gebracht ist, mit Hülfe einer als Zuleiter dienenden Nadel einen positiven Entladungsfunken, so erhält man auf der einen, oberen, Fläche nach dem Bestäuben einen gelben Stern. Auf der unteren hingegen einen gelben Fleck mit verwaschenem Rande, dessen Gröfse ungefähr jener des Sternes gleich kommt. Befand sich aber in der Nähe der unteren Fläche eine Spitze oder eine Flamme, so findet man auf dieser Fläche einen verwaschenen rothen Fleck. Lag endlich die Tafel auf einer abgeleiteten Metallplatte, so hat man auf der unteren Fläche

nach dem Bestäuben einen scharf begränzten rothen Fleck, dessen Ausdehnung viel geringer ist als jene des positiven Sternes, d. h. eine negative Lichtenberg'sche Figur.

Das erstemal befand sich nur auf der oberen Fläche wirklich Elektricität, welche nur durch Fernwirkung ihr Vorhandenseyn auch auf der unteren Fläche zu erkennen gab. Das zweitemal war wirklich negative Elektricität auf die untere Fläche übergegangen aber nur durch Glimmentladung, das drittemal hingegen durch Funkenentladung.

Bedeckt man eine isolirende Fläche, auf welche man eine kräftige Entladung übergehen liefs, mit einer vollkommen unelektrischen isolirenden Platte (Ebonit oder Glas) und bestäubt man letztere, so erhält man einen gelben oder rothen Fleck der ungefähr dieselbe Ausdehnung hat, wie die auf der unteren Platte entstandene positive oder negative Figur. Hebt man die Deckplatte vor dem Bestäuben ab, so erscheint keine Spur eines solchen Fleckes auf derselben. Man hatte also im ersteren Falle wiederum nur die Folgen reiner Fernwirkung vor sich.

§. 3. Aufser den bisher erwähnten Hülfsmitteln kann man sich endlich noch eines weiteren bedienen, welches in manchen Fällen sehr schöne Resultate liefert. Man kann nämlich Gröfse und Richtung der Fernwirkung in der Umgebung des zu untersuchenden Körpers erforschen. Daraus läfst sich alsdann in ähnlicher Weise auf die Anordnung der wirkenden Massen schliefsen, wie man diefs in der Lehre vom Erdmagnetismus zu thun gewohnt ist. Ich construirte mir zu dem Zwecke ein kleines Nädelchen von Schellack von 4 Ctm. Länge, welches an beiden Enden Hollundermarkkügelchen trug und an einem Coconfaden wie eine Drehwaage aufgehängt war. Das eine Kügelchen wurde positiv, das andere negativ geladen und verhielt sich demnach gegen Elektricität genau ebenso wie eine Magnetnadel gegen Magnetismus. Von der Mitte des Nädelchens hing ein ganz leichtes Senkel (ein Coconfaden mit einem kleinen Gewichtchen beschwert) herab bis nahe auf die Tischplatte welche mit einem Netz von Quadraten von 5 Ctm. Seite

versehen war. Nachdem nun das Senkel möglichst genau über einen Eckpunkt dieses Netzes gebracht war, konnte man durch Visiren über das Netz hin die Richtung der Nadel mit ziemlich grofser Genauigkeit bestimmen, und fand so die Richtung der horizontalen Componente. Schwingungsbeobachtungen liefsen alsdann auf deren Stärke schliefsen.

Eine verhältnifsmäfsig geringe Zahl solcher Beobachtungen setzt in den Stand Systeme von Niveauflächen zu construiren, welche die interessantesten Aufschlüsse geben. Hier sollen zunächst nur zwei Versuche mitgetheilt werden, welche ich mit diesem Apparate angestellt habe, da sie mir für das Verständnifs des Folgenden von Werth scheinen.

Sie betreffen den Einflufs, welchen Isolatoren auf die elektrische Fernwirkung äufsern, und sind wohl geeignet auf die Art, wie nichtleitende Substanzen influencirt werden, einiges Licht zu werfen. Ich werde später bei einer eingehenden Untersuchung über die elektrische Fernwirkung ausführlich auf diese Versuche zurückkommen.

Erster Versuch: Senkrecht über einem der Eckpunkte des erwähnten Netzes befand sich eine an einem isolirenden Stiele befestigte Messingkugel von 7 Ctm. Durchmesser. Ihr Mittelpunkt war um 20 Ctm. von dem Tische entfernt. 10 Ctm. vor dem Centrum dieser Kugel wurde nun eine Platte aus grünem gut isolirenden Glas von 27 Ctm. Höhe 22,5 Ctm. Breite und 1,2^{mm} Dicke auf einem Klotze so aufgestellt, dafs der Fufspunkt des vom Centrum der Kugel auf die Platte gefällten Perpendikels gerade durch den Mittelpunkt der Platte ging. Auf der von der Kugel abgewendeten Seite der Tafel hing das Nädelchen herab und zwar so, dafs die Mitte derselben sich in gleicher Höhe mit dem Centrum der Kugel befand und um 5 Ctm. von der Platte entfernt war.

Hatte man nun das Nädelchen zuvor geladen, und theilte man darauf der Kugel Elektricität mit, so richtete sich dasselbe sofort nach dem Centrum der Kugel, aber bereits nach wenigen Secunden wich die Richtung desselben von der ursprünglichen, radialen ab, und stellte sich mit der

Zeit mehr und mehr senkrecht gegen die Platte. Ersetzt man die Platte durch eine gleichgroſse isolirte Blechtafel, so sieht man sofort, daſs die Gränzlage, welcher sich das Nädelchen im ersten Falle fortwährend näherte jene ist, welche es bei Anwendung der Metallplatte sofort einnimmt.

Dieser Versuch lehrt, daſs die Fernwirkung durch Zwischenschieben eines Isolators im Momente der Ladung nicht alterirt wird, und daſs erst *mit der Zeit* in Folge der auf den Isolator wirkenden elektrischen Scheidungskräfte auf oder in diesem selbst Elektricität in Bewegung gesetzt wird, und daſs man also erst nach einiger Zeit, die freilich in manchen Fällen sehr kurz seyn kann, von Influenzelektricität auf dem Isolator selbst sprechen kann.

Eine kurze Ueberlegung zeigt, daſs bei dem eben beschriebenen Versuche jene Kräfte die Hauptrolle spielen müssen, welche in die Richtung der Oberfläche fallen. Diese Kraftcomponenten sind aber bei der vorliegenden Anordnung auſserordentlich klein, während die von der Kugel ausgehende Gesammtkraft zur Wirkung kommen muſs, wenn man die isolirende Platte so stellt, daſs ihr horizontaler Durchmesser in einen Radius der Kugel zu liegen kommt. Daſs in diesem Falle wirklich die durch Elektricitätsbewegung *auf dem Isolator* hervorgebrachten Aenderungen viel gröſser sind, zeigt ein

Zweiter Versuch: Die Glasplatte wurde in einer Entfernung von 10 Ctm. vor dem Centrum der Kugel senkrecht so aufgestellt, daſs der durch dieses Centrum gezogene horizontale Radius ganz in die Tafel fiel, und zugleich durch den Mittelpunkt derselben ging. Wurde jetzt die Kugel geladen, so stellte sich auch wieder das Nädelchen sofort in die radiale Richtung und wich dann allmälig aus derselben ab sich jener Richtung nähernd, welche es bei vollkommen leitender Tafel einnehmen müſste. Die Abweichungen sind in diesem Falle aber viel stärker als im oben beschriebenen.

Nimmt man nach mehreren Minuten die geladene Kugel weg, so sieht man aus der Stellung der Nadel sofort, daſs

geschiedene Elektricität auf der Fläche zurückgeblieben ist, und zwar mit der influenzirenden gleichnamige auf der von der Kugel abgewendeten Hälfte, ungleichnamige auf der anderen. Diese bleibt sehr lange und die Platte tritt erst nach Stunden in ihren natürlichen Zustand zurück.

Nimmt man eine Platte von Hartgummi mit gut isolirenden Oberflächen (das sind solche, auf welchen man schöne Staubfiguren erhält) so gehen all die hier beschriebenen Veränderungen noch ungleich langsamer vor sich. Erst nach mehreren Minuten wird dort der Einfluſs der auf dem Isolator durch Influenz geschiedenen Elektricitäten überhaupt merkbar, und nach einer halben Stunde schien das Maximum dieser Wirkung noch nicht erreicht, während nach Hinwegnahme der influenzirenden Kugel die Tafel noch mehrere Stunden lang den einmal angenommenen Zustand behielt.

Diese Versuche lehren, daſs zwar durch elektrische Fernwirkung auf oder in den Isolatoren Scheidungen und Bewegungen von Elektricität hervorgerufen werden, daſs aber diese Veränderungen sämmtlich Functionen der Zeit sind, und daſs sie um so langsamer vor sich gehen, je vollkommener der Isolator ist.

Diese Vorgänge werden demnach bei der Erklärung der Versuche, welche man mit Leitern und Isolatoren anstellt, erst in zweiter Linie zu berücksichtigen seyn, und zwar vorzugsweise nur dann, wenn es sich um Erscheinungen handelt, bei welchen die *Zeit eine Hauptrolle spielt.*

Bei allen anderen hierher gehörigen Phänomenen wird man zunächst darnach zu suchen haben, inwiefern sich dieselben auch ohne diese noch so wenig studirten Vorgänge im Innern und auf den Oberflächen der Isolatoren erklären lassen.

II.

§. 4. Dieſs vorausgeschickt, will ich mich nun zu dem Hauptpunkte dieser Untersuchung wenden, zu der Frage

über die von Riefs angenommenen drei Schichten in dem Kuchen eines Elektrophors.

Gegen die Annahme dieser drei Schichten wurde vor Kurzem, als ich bereits mit der vorliegenden Untersuchung beschäftigt war, wenn auch nicht dem Wortlaute, so doch wenigstens dem Sinne nach, auch von anderer Seite her Bedenken erhoben. Poggendorff stellt nämlich in einer Abhandlung: »Zur Frage, wie nicht leitende Substanzen influenzirt werden«[1]), die Ansicht auf, dafs man sich die Influenzirung von Nichtleitern in die Oberfläche verlegt denken müsse.

Diese Influenzirung der Oberflächen ist gewifs in vielen Fällen von grofser Bedeutung (vergl. die oben mitgetheilten Versuche) und ich hoffe bald mit Sicherheit bestimmen zu können, welchen Antheil gerade dieser Vorgang an verschiedenen Erscheinungen hat. Die Fundamentalversuche über den Elektrophor lassen sich jedoch ohne all und jede Annahme einer Influenzirung des Isolators erklären, und müssen wohl auch so erklärt werden, weil sie gerade bei den Körpern, deren Oberflächen der Bewegung der Elektricität den gröfsten Widerstand leisten, am Besten gelingen. Es soll daher hier von einer solchen Influenzirung der Oberflächen nicht mehr die Rede seyn.

Der Versuch auf welchen Riefs[2]) seine Annahme von den drei Schichten im Elektrophorkuchen stützt, ist folgender:

Reibt man eine Harz- (Schellack-, Ebonit-) Scheibe in freier Hand, so reagirt sie nach Prüfung an einem Elektroskop auf beiden Flächen negativ.

Liegt hingegen die Scheibe beim Reiben auf einer Metallplatte so reagirt die geriebene Fläche (A) negativ, die untere (B) aber gar nicht[3]).

Entfernt man nun die negative Elektricität der geriebe-

1) Pogg. Ann. Bd. CXXXIX S. 458 bis 464.

2) Die Lehre von der Reibungselektricität. Bd. I, S. 295.

3) Diefs ist jedoch nur der Fall, wenn hinlänglich stark gerieben wurde. Bei schwachem Reiben reagirt die Scheibe genau ebenso, wie wenn sie in reier Luft gerieben worden wäre.

nen Fläche (*A*) durch Ueberfahren mit einer Flamme, so giebt sich sofort die positive Elektricität der unteren Fläche (*B*) am Elektroskope zu erkennen, und dafür erscheint die obere Fläche (*A*) unelektrisch. Ueberfährt man dann die untere Fläche (*B*) mit der Flamme, so erscheint sie unelektrisch und dafür die obere (*A*) wieder negativ. So kann man nun fortfahren und abwechselnd bald die eine, bald die andere Fläche unelektrisch machen.

Diese Versuche sind ganz richtig und lassen sich auch mit dem Pulvergemisch recht schön wiederholen; wir werden später noch einmal darauf zurückkommen, wenn die sämmtlichen auf die Theorie des Elektrophors bezüglichen Versuche im Zusammenhange beschrieben werden sollen.

Zur Vervollständigung dieser Versuchsreihe mufs aber noch hinzugefügt werden, dafs man anstatt den Kuchen beim Reiben auf eine Metallplatte zu legen, gerade so gut denselben in freier Hand reiben und nachher die nicht geriebene Fläche mit einer Flamme bestreichen kann. Aus diesen Versuchen schliefst Riefs auf die Existenz dreier elektrischer Schichten in dem in freier Hand geriebenen Elektrophorkuchen. Diese Annahme ist vollkommen überflüssig. Erinnert man sich nämlich an die bekannte Thatsache, dafs die Fernwirkung der Elektricität durch Zwischenschieben eines Isolators umsoweniger alterirt wird, je vollkommener der Isolator ist, so versteht man leicht, dafs ein Kuchen, der aus einem solchen bestände nach Elektrisirung der einen Seite genau dieselben beschriebenen Erscheinungen zeigen mufs, auch wenn keine andere Kraft als jene Fernwirkung thätig ist.

Während nämlich bei Anlegen der geriebenen Seite *A* die durch Reibung erzeugte negative Elektricität direct auf das Elektroskop übergeht, so wird bei Anlegen der Fläche *B* die im *Elektroskope* durch Influenz erregte positive Elektricität auf *B* übergehen und das Elektroskop demnach ebenfalls mit negativer Elektricität divergiren.

Liegt die Scheibe beim Reiben auf einer Metallplatte, so geht in Folge der von der geriebenen Fläche ausgeübten

Fernwirkung *in dieser Platte* eine Scheidung der Elektricität vor sich und positive Elektricität begiebt sich in Funken auf die Fläche *B*. Diese Elektricitätsmenge ist aber nicht hinreichend grofs, um die Fernwirkung der auf *A* befindlichen negativen Elektricität zu überwinden und sie wird demnach an dem Elektroskop nicht erkannt werden. Ja es wird sogar im Mittel, wie wir später sehen werden, die Wirkung der primär erregten negativen Elektricität noch etwas überwiegen. Mit dem Pulver untersucht, sieht man auf *B* die positiven Sterne; aber nicht gelb auf neutralem Grunde sondern *schwarz*, d. h. staubfrei auf rothem Grunde, wenn man bestäubt, während man die Scheibe in freier Hand hält, oder noch besser auf hohe isolirende Stützen gelegt hat. D. h. die Wirkung der primären negativen Elektricität gestattet nicht, dafs der negative Schwefel sich auf den von der positiven Elektricität bedeckten Stellen auflege, und die Anwesenheit solcher Stellen verräth sich nur durch die *geringe Anziehung*, welche sie gegen die Mennige ausüben. Vermindert man die Fernwirkung der primär erregten Elektricität, indem man die Scheibe mit der geriebenen Seite auf eine abgeleitete Platte legt, so erscheinen nach dem Bestäuben sofort gelbe Sterne.

In vollkommen analoger Weise lassen sich die Versuche mit der Flamme erklären. Bestreicht man nämlich die nicht geriebene Seite *B* mit der Flamme, so sieht man leicht ein, dafs auf dieser Fläche positive Elektricität angehäuft werden mufs, auch wenn man annimmt, dafs vorher gar keine Elektricität auf derselben vorhanden und ihre elektroskopische Anzeige nur durch Fernwirkung der auf *A* primär erregten Elektricität bedingt gewesen sey. Man kann sich ja doch die Zerlegung durch Influenz in die Flamme selbst oder in die Schichte niedergeschlagenen Dampfes verlegt denken, welche sich im Momente des Bestreichens mit der Flamme an jeder Stelle bildet. Dann mufs aber negative Elektricität durch die Spitzenwirkung der Flamme entfernt werden, während die positive Elektricität auf der Fläche zurückbleibt.

Ueberfährt man aber nun die Fläche *A* mit der Flamme, so kann die vorhandene negative Elektricität nur zum Theile weggeführt werden, da sie gröfstentheils durch die positive der Fläche *B* — man gestatte mir diesen Ausdruck — gebunden wird. Selbstverständlich überwiegt nun die auf *B* vorhandene positive Elektricität und man kann so, wie schon Riefs angiebt, durch abwechselndes Bestreichen der Flächen mit der Flamme bald der einen und bald der anderen Elektricität das Uebergewicht verschaffen, freilich mit fortwährend abnehmender Stärke. Stellt man das Experiment mit dem Pulvergemisch an, indem man zuerst auf einer Ebonitplatte nur eine kleine Stelle reibt, so sieht man abwechselnd rothe und gelbe Flecken auf den entsprechenden Seiten entstehen.

Zur Erklärung der nach Auflegen auf eine abgeleitete Platte oder nach einmaligem Bestreichen mit der Flamme auf *B* erscheinenden positiven Elektricität macht Riefs die Annahme einer positiven Schicht im Innern. Consequenter Weise hätte er zur Erklärung der letztgenannten Thatsache eine Reihe abwechselnd positiver und negativer Schichten im Isolator annehmen müssen.

Bisher wurde nur gezeigt, dafs sich die von Riefs beobachteten Thatsachen auch auf eine andere Weise erklären *lassen*, als durch die Annahme der drei Schichten. Es erübrigt nun zu beweisen, dafs sie anders erklärt werden *müssen*. Diefs kann man mit Hülfe eines Versuches, der einem in der citirten Abhandlung von Poggendorff beschriebenen vollkommen analog ist.

Elektrisirt man nämlich die Scheibe, während sie nicht auf der Bodenplatte aufliegt, und überfährt man dann dieselbe zuerst auf der geriebenen nachher aber auch auf der nicht geriebenen Seite mit der Flamme, so müfste nach der Riefs'schen Hypothese die positive Schicht zur Geltung kommen, welche sich im Innern des Isolators befunden haben soll. Nach meiner Ansicht hingegen mufs die Tafel jetzt vollkommen unelektrisch seyn.

Der Versuch zeigt, dafs die Tafel wirklich alle Elektri-

cität verliert. Er mufs jedoch mit grofser Vorsicht angestellt werden. Ich konnte ihn nur rein erhalten, wenn ich eine gröfsere Ebonitplatte (wenigstens 25 Ctm. Durchmesser) nahm, und diese nur an einer kleinen Stelle in der Mitte rieb. Sobald ein gröfserer Theil der Fläche elektrisirt, oder eine kleinere Tafel angewendet wurde, war es gar nicht zu vermeiden, dafs positive Elektricität von den Fingerspitzen der haltenden Hand, vom Rockärmel usw. auch auf die nicht geriebene Seite überströmte und so das Experiment unrein wurde. Die Untersuchung mit dem Pulvergemisch läfst alle derartige Störungen aufs Schärfste erkennen.

§. 5. Das richtige Verständnifs dieses Versuches ist nicht nur für die Theorie des Elektrophors von Bedeutung, sondern für die ganze Lehre von der Influenzirung der Isolatoren.

Riefs hält die Existenz der gleichnamigen Influenzelektricität auf der nicht geriebenen Seite eben durch diesen Versuch (natürlich ohne den eben angeführten Gegenversuch) für bewiesen, und ist demnach genöthigt, Reihen von anderen Versuchen aus demselben Gesichtspunkte zu erklären. In seiner Abhandlung »Ueber die Wirkung nichtleitender Körper bei der elektrischen Influenz« [1]) sagt er auf S. 350 »dafs auch die am vollkommensten isolirenden Körper durch die Influenz eines elektrisirten Körpers an ihrer Oberfläche mit beiden Elektricitätsarten versehen werden, *steht fest*, und dafs diese Elektricitäten auf jeder der gebrauchten isolirenden Zwischenplatten in der kurzen Zeit zum Vorschein kommen, in welcher die Wirkung jener Platten beobachtet wurde lehrt ein leichter sehr augenfälliger Versuch«. Dieser Versuch, wegen dessen Beschreibung ich auf die citirte Abhandlung verweise, hat dann eine Hauptrolle gespielt in einem nie vereinigten Streite mit Faraday, welcher in demselben gerade einen Gegenbeweis für die von Riefs aufgestellte Ansicht erblickt [2]).

1) Diese Annalen Bd. XCII, S. 337 bis 354.

2) Diese Annalen Bd. XCVII, S. 422.

Auch in einer neueren Abhandlung über die »Influenz einer nichtleitenden Platte auf sich selbst«[1]) hat Riefs verschiedene Versuche beschrieben, welche er sämmtlich aus dem einmal angenommenen Gesichtspunkte erklärt, obwohl sie sich einfacher ohne diese Annahme erklären lassen. Die Möglichkeit der anderen Auffassung giebt er a. a. O. S. 604 selbst zu, schneidet aber eine weitere Verfolgung derselben als einer unrichtigen einfach mit den Worten ab: »Auf der freistehenden Platte[2]) ist die *gleichnamige* Influenzelektricität *sicher* nachgewiesen worden, damit aber ist das Vorhandenseyn der *ungleichnamigen* Influenzelektricität in der Platte *unwiderleglich* bewiesen«. Dennoch hält er es für gut, noch einige Versuche hierüber anzuführen, denen gewifs keine höhere Beweiskraft beigelegt werden kann, als den übrigen »*unwiderleglichen*« Beweisen, welche im Grunde genommen sämmtlich auf der oben eingehend discutirten, gelinde gesagt, willkührlichen Auslegung der Angaben einer Probescheibe oder eines Elektroskopes beruhen.

Eine ausführliche Besprechung dieser verschiedenen Versuche verspare ich auf eine andere Gelegenheit, hier war es mir nur darum zu thun, darauf hinzuweisen, dafs die richtige Auffassung des in diesem Abschnitte besprochenen Versuches mit dem Elektrophorkuchen von weittragender principieller Bedeutung ist.

III.

§. 6. Es sollen nun die Versuche beschrieben werden, welche der nur auf die elektrische Fernwirkung basirten Theorie als Grundlage dienen. Einige Wiederholungen liefsen sich hiebei nicht vermeiden, da sie zum Verständnifs des Ganzen unerläfslich waren. Zu den Experimenten dienten zwei kreisförmige Ebonitplatten. Die eine hatte bei einer Dicke von 5 Mm. einen Durchmesser von 25 Ctm.;

1) Diese Annalen Bd. CXXXII, S. 592 bis 607.

2) Man kann sich darunter füglich den Elektrophorkuchen vorstellen.

sie lag beim Gebrauche als Elektrophorkuchen auf einer Zinkscheibe von 52 Ctm. Durchmesser und trug einen Schild von 35 Ctm. Durchmesser. Die andere Platte war nur 4^{mm} dick und hatte 23 Ctm. Durchmesser. Aufserdem wurde auch mit ebenen Tafeln aus grünem ordinären Glase experimentirt und die gleichen Resultate, natürlich mit entgegengesetztem Vorzeichen erhalten.

Von den beiden Ebonitplatten hatte die gröfsere bereits seit einem Jahr als Elektrophorkuchen gedient, und war dem entsprechend gewöhnlich mit ihrem Schilde bedeckt gewesen. Merkwürdiger Weise zeigt nun an dieser Platte der äufsere Rand in einer Breite von 5 Ctm., d. h. gerade so weit als er dem Einflusse der Luft ausgesetzt war, ein ganz anderes elektrisches Verhalten als der centrale Theil. Die kleine Platte hingegen war ganz neu und verhielt sich ihrer ganzen Ausdehnung nach gerade so, wie der centrale Theil der ersteren. Dieses eigenthümliche Verhalten des Randes beruht auf einer Veränderung der Oberfläche an den nicht vom Schilde bedeckten Stellen. Diefs geht schon daraus hervor, dafs der Rand weniger glänzend und grauer gefärbt erscheint als der centrale Theil. Noch schlagender aber konnte ich mich von diesem anderen Verhalten der Oberfläche an den Randtheilen überzeugen; indem ich den vollkommen unelektrisch gemachten Kuchen auf die Bodenplatte auflegte und nun auf verschiedene Stellen des Kuchens Entladungsfunken führte. Im centralen Theile entstanden deutliche Staubfiguren im peripherischen keine. Wurde der Zuleiter in der Nähe des Randes aufgesetzt, so war die entstehende Figur nur bis zu der inneren Gränze dieses Randes zu deutlich, der auf den Rand selbst fallende Theil aber unkenntlich. Da diefs eigene Verhalten des Randes demnach nur in Oberflächenveränderung nicht aber im Wesen des Elektrophors seinen Grund hatte, so nehme ich im Folgenden darauf keine Rücksicht. Die Beschreibungen gelten demnach nur für eine neue Platte oder für den durch den Deckel geschützten Theil einer älteren.

Mit diesen Tafeln wurden nun folgende Versuche angestellt:

Erster Versuch: Reibt man den Kuchen, während man ihn senkrecht auf einen Tisch aufstützt, und nur oben leicht am Rande festhält, so wird er nach dem Bestäuben auf beiden Seiten von rother Mennige bedeckt. Nichtsdestoweniger gewähren die beiden Flächen einen verschiedenartigen Anblick. Die geriebene Fläche zeigt Streifen, aus denen sich die Richtung des Reibens deutlich erkennen läfst, dann und wann untermischt mit gelben Stellen. Auf der anderen Seite hingegen ist der Pulverniederschlag ziemlich gleichförmig. Bei stärkerem Reiben ist der Uebergang von positiver Elektricität auf den Kuchen nicht zu vermeiden, was sich nach dem Bestäuben leicht erkennen läfst.

Die Erklärung dieses Versuches wurde schon oben gegeben. Man hat es hier einfach mit der Wirkung einer einzigen negativ elektrischen Schicht zu thun und es wird demnach positive Elektricität auf beiden Seiten angezogen.

Zweiter Versuch: Reibt man den Kuchen, während er auf der abgeleiteten Bodenplatte liegt, *ganz schwach*, so verhält es sich nach dem Abheben und Bestäuben gerade so, als ob man in freier Luft gerieben hätte. Legt man auf einen solchen in gewöhnlicher Weise auf der Bodenplatte ruhenden Kuchen den Schild auf, so kann man aus dem abgehobenen Schilde einen positiven Funken ziehen. Kehrt man aber den Kuchen um, so dafs er mit der geriebenen Seite auf die Bodenplatte zu liegen kommt, so liefert der Schild nach dem Abheben nur Spuren oder *gar keine* Elektricität.

Legt man dagegen den Kuchen, während er noch immer seine geriebene Seite der Bodenplatte zuwendet, auf isolirende Stützen z. B. Siegellacksäulchen, so erhält man auf dem in gewöhnlicher Weise aufgelegten und abgehobenen Schilde positive Elektricität, und zwar umsomehr je höher diese Stützen sind.

Diese Versuche lehren, dafs bei ganz schwacher primärer Elektrisirung weder zwischen Kuchen und Bodenplatte,

noch zwischen Kuchen und Schild ein Uebergang von Elektricität stattfindet, und daſs demnach in diesem Falle nur die durch Reibung direct erregte zur Geltung kommen kann.

Ruht nun der Kuchen in normaler Lage auf der Bodenplatte, so wird die Wirkung der primär erregten Elektricität auf den Schild durch die in der viel ferneren Bodenplatte angezogene positive Elektricität nur wenig geschwächt, und der Schild muſs deſshalb nach dem Abheben merkliche Mengen positiver Elektricität liefern. Kehrt dagegen der Kuchen seine geriebene Seite gegen die Bodenplatte, so wird durch die in der dicht benachbarten Bodenplatte angesammelte positive Elektricität die Wirkung der primär erregten auf den viel entfernteren Schild auſserordentlich gering, und der Schild deſshalb nach dem Abheben unelektrisch befunden werden.

Eine einfache Rechnung zeigt, daſs sich die in den beiden Lagen auf dem Schilde befindlichen Elektricitätsmengen wie D zu d verhalten müssen [1]), wenn man unter D die Dicke der zwischen ihm und der Bodenplatte (beziehungsweise dem Schilde) befindlichen Luftschicht versteht. Dieses Verhältniſs $\frac{D}{d}$ ist aber jedenfalls eine sehr groſse Zahl. Wird dagegen der Kuchen von der Bodenplatte entfernt, so verliert die auf der Bodenplatte angesammelte positive Elektricität ihren Einfluſs und zwar um so mehr, je höher die Stützen sind, die primäre kommt wieder zur Wirkung und der Schild muſs demnach wieder positive Elektricität liefern.

Dritter Versuch: Reibt man den Kuchen während er auf der Bodenplatte liegt ziemlich stark, so bemerkt man im Allgemeinen nach dem Bestäuben der geriebenen Fläche keinen wesentlichen Unterschied gegen den vorhin beschriebenen Fall. Nur wenn gar zu stark gerieben wurde, was sich schon beim Aufsetzen des Schildes durch ein knisterndes Geräusch zu erkennen giebt, erblickt man nachher an

1) Streng genommen wie $D + d$ zu d.

jenen Stellen, über welchen sich der Rand des Schildes befand, einen Kranz von gelben Strahlen und Sternen. Wir wollen zunächst von diesem Falle absehen, und voraussetzen, die obere Fläche zeige den schon früher beschriebenen Anblick, so bietet dagegen die untere Fläche jetzt ein höchst merkwürdiges und meist sehr schönes Bild dar, und zwar ein verschiedenes, je nachdem der Kuchen während des Bestäubens (mit der Fläche *A*) auf der Bodenplatte oder auf hohen Stützen liegt.

Im ersteren Falle ist die ganze Fläche übersät mit gelben Sternen, welche zum Theil noch einen rothen Centralfleck besitzen, im letzteren Falle haftet gar kein Schwefel an der Fläche, sondern dieselben Sterne erscheinen schwarz d. h. staubfrei auf der Fläche. Hat man das Bestäuben in der ersten Lage vorgenommen und hebt man dann den Kuchen ab, so fliegt der Schwefel von den Sternen weg gegen den Rand zu.

Dieser Versuch lehrt: während des Reibens wird der Raum zwischen Bodenplatte und Kuchen von Funken durchbrochen, und zwar schlägt sich die positive Elektricität in Form der bekannten Sterne auf dem Kuchen nieder.

Die Menge dieser positiven Elektricität ist aber viel geringer als jene der negativen, welche sich auf Fläche *A* befindet, denn wenn die Wirkung der letzteren nicht durch die in der Bodenplatte angezogene positive Elektricität neutralisirt wird, so überwiegt die Wirkung der primär erregten Elektricität, da nach dem Abheben der Schwefel auch von jenen Stellen, welche unzweifelhaft mit positiver Elektricität bedeckt sind, nicht angezogen, sondern abgestofsen wird.

Diefs ist ein vortreffliches Beispiel dafür, wie die an einer bestimmten Stelle vorhandene Elektricität durch stärkere Fernwirkung anderweitig vertheilter Mengen elektroskopisch unkenntlich gemacht werden kann.

Die Dichtigkeit der eben ausgesprochenen Ansicht läfst sich durch einen weiteren Versuch prüfen. Wenn es nämlich wahr ist, dafs die auf die untere Fläche übergegangene

positive Elektricität nur dann zur Wirkung kommen kann, wenn die Wirkung der primär erregten stärkeren Elektricität durch die Wirkung anderweitig vorhandener entgegengesetzter Elektricitätsmengen geschwächt ist, so darf auch nach Umkehrung des Elektrophorkuchens nur so lange negative Elektricität im Schilde auftreten, als der Kuchen nahe genug an der Bodenplatte liegt, während bei allmählig gröfserer Entfernung des Kuchens eine Stelle kommen mufs, wo das Vorzeichen des aus dem abgehobenen Schilde gezogenen Funkens umspringt. Dafs dem wirklich so ist, zeigt das folgende Experiment:

Vierter Versuch: Kehrt man den in normaler Lage hinreichend stark geriebenen Kuchen eines Elektrophors um, und legt man ihn nun mit der geriebenen Seite auf die Bodenplatte, so liefert bekanntlich der Schild nach dem Ableiten und Abheben negative Elektricität. Legt man aber den Kuchen nach und nach auf immer höhere Stützen, so nimmt zuerst die Menge der gelieferten negativen Elektricität aufserordentlich rasch ab, verschwindet dann bei einem bestimmten Abstande zwischen Bodenplatte und Kuchen vollständig bis bei noch gröfseren Abständen allmählig immer stärkere positive Ladungen auftreten. Man kann diefs vortrefflich sichtbar machen, wenn man statt eines Elektroskopes wieder Staubfiguren anwendet, indem man den Schild nach dem jedesmaligen Abheben mit dem auf eine Probeplatte aufgesetzten Zuleiter in Berührung bringt. Dann erhält man der Reihe nach zuerst immer kleinere negative und dann fortgesetzt wachsende positive Figuren.

Fünfter Versuch: Von dem eben beschriebenen Versuche kann man auch eine interessante Umkehrung machen: Legt man nämlich die Bodenplatte auf isolirende Stützen, so dafs man die Verbindung mit der Erde nach Belieben herstellen und unterbrechen kann, läfst man alsdann diese Verbindung nur so lange bestehen, bis der auf der Bodenplatte liegende Kuchen gerieben, das Schild aufgesetzt und momentan abgeleitet ist, und hebt man jetzt den Kuchen mit dem Schilde ab, so spielt die Bodenplatte genau die-

selbe Rolle, welche früher dem Schilde zufiel. Es mufs demnach bei hinreichend starker Elektrisirung des Kuchens und bei dicht auf dem Kuchen liegenden Schilde in der Bodenplatte schliefslich Elektricität auftreten, welche der primären *gleichnamig* ist. Während des Reibens aber sammelte sich in dieser Platte Elektricität, welche mit der primären *ungleichnamig* war. Es mufs demnach das Vorzeichen der in der abgeleiteten Bodenplatte befindlichen Elektricität durch Aufsetzen des abgeleiteten Schildes eine Umkehrung erfahren, welche sich durch den Versuch leicht nachweisen läfst.

Sechster Versuch: Die bisher angestellten Versuche haben gezeigt, dafs bei nicht übermäfsiger Elektrisirung wirklich, wie man auch stets annahm, zwischen Schild und geriebener Fläche kein Uebergang von Elektricität statt hat während ein solcher zwischen der Bodenplatte und der nicht geriebenen Fläche vor sich geht. Das Verständnifs dieser merkwürdigen Thatsache wird erleichtert durch den folgenden Versuch:

Reibt man den Kuchen während er auf isolirenden Stützen liegt, und bedeckt man ihn nun mit einer ganz unelektrisch gemachten Ebonit oder Glasplatte und setzt man dann auf diese einen abgeleiteten Zuleiter auf, so sieht man auf diese Platten nach dem Bestäuben positive Figuren. Diese werden viel kleiner, wenn man den Kuchen auf die Bodenplatte auflegt. Man könnte den Zuleiter auch direct auf den Kuchen aufsetzen, würde jedoch dabei im Allgemeinen keine zuverlässigen Resultate erhalten, da die Gestalt der entstehenden Figur auf einer geriebenen Fläche von der immer sehr verschiedenartigen Erregung der einzelnen Stellen abhängig ist.

Dieser Versuch lehrt, dafs durch die Nachbarschaft der Bodenplatte und selbstverständlich ebenso durch die auf der Fläche *B* niedergeschlagene positive Elektricität die Scheidungskraft, welche *A* auf einen oberhalb gelegenen Punkt ausübt, vermindert wird. Es wird demnach auch viel leichter ein Uebergang von Elektricität zwischen Kuchen und Bodenplatte stattfinden, als zwischen dem Kuchen

und dem erst nachträglich aufgesetzten Schilde, da die Wirkung der primär erregten Elektricität eben durch die auf der Bodenplatte und der Fläche *B* befindlichen grofsentheils polarisirt ist. War die primäre Erregung zu stark, so kann immerhin auch der Raum zwischen Schild und Kuchen von Funken durchbohrt werden; dadurch wird dann ein Theil der ursprünglich erregten Elektricität neutralisirt und man hat nun wieder den vorigen Fall. Daher rührt es auch, dafs es für jeden Elektrophor ein von der Beschaffenheit der Luft abhängiges Wirkungsmaximum giebt, welches auch durch noch so starkes Reiben nicht überschritten werden kann. Eigentlich läfst sich diefs alles schon aus den bekannten Fundamentalsätzen der Elektricitätslehre ableiten, nichtsdestoweniger schien es mir zweckwäfsig, diesen Schlufs noch durch einen besonderen Versuch zu bekräftigen.

Aus den hier mitgetheilten Versuchen geht hervor, dafs sich sämmtliche Phänomene, welche man beim Elektrophor beobachtet, aus der Fernwirkung erklären lassen und dafs es ganz überflüssig ist, zu der Annahme einer Influenzirung des Isolators seine Zuflucht zu nehmen. Es sollen nun die hier im Einzelnen und nur qualitativ gegebenen Erklärungen in die Form einer geschlossenen mathematischen Theorie gebracht werden.

IV.

§. 7. Als Grundlage dieser Theorie, die sich in ihren Hauptpunkten an die älteren Theorien des Elektrophors von Wilke und Lichtenberg[1]) anschliefst, dienen die beiden Sätze:

Erstens: Die Fernwirkung elektrisirter Körper aufeinander wird durch Zwischenschieben eines *vollkommenen* und vollkommen unelektrischen Isolators nicht gestört.

Zweitens: Ein geladener Leiter entladet sich gegen einen benachbarten Leiter oder Nichtleiter, sobald eine hinreichend grofse elektrische Kraft gegen diesen Körper zu thätig ist. Findet die Entladung gegen einen Isolator statt,

1) S. Erxleben, Anfangsgründe d. Naturlehre herausgeg. von Lichtenberg. 6. Aufl. S. 519 ff.

so wird nur ein Theil der vorhandenen Elektricität übergehen, und demnach ein der ursprünglichen Ladung gleichnamiger Rückstand bleiben.

Diese beiden Annahmen dürften wohl kaum auf Widerspruch stofsen. Jedenfalls stimmt die aus ihnen abgeleitete Theorie des Elektrophors in allen Punkten mit der Erfahrung überein, so dafs eben die Versuche am Elektrophor wiederum als Bestätigung der Voraussetzungen dienen.

Um die Entwicklungen nicht unnöthig zu compliciren, sollen sie nur für den idealen Fall durchgeführt werden, wo Kuchen, Bodenplatte und Schild bei endlicher Dicke und endlichen Entfernungen von einander eine unendliche Ausdehnung besitzen. Die Fehler, welche durch diese Annahme bei einem Elektrophor mit einem Schilde vom Durchmesser R, und bei dem Abstande δ zwischen Schild und Bodenplatte begangen werden, sind nur von der Ordnung $\frac{\delta}{R}$. Man sieht hieraus, dafs die unter dieser Voraussetzung aufgestellte Theorie als erste Annäherung vollkommen zulässig ist.

Die Entwicklung und das Verständnifs dieser Theorie wird wesentlich erleichtert durch die Kenntnifs einiger allgemeinen Sätze, welche für ein System von beliebig vielen unendlich grofsen parallelen mit Elektricität bedeckten Ebenen gelten. Ich schicke diese Sätze deshalb hier voraus:

Wählt man eine auf den sämmtlichen Ebenen senkrechte Gerade als X-Axe eines rechtwinkligen Coordinatensystemes, dessen Ursprung in einem beliebigen Punkte dieser Geraden liegen mag, so erhält man für die von den sämmtlichen Elektricitätsmengen herrührende Potentialfunction die Gleichung

$$V = fx$$

da wegen der unendlichen Ausdehnung der Flächen die Coordinaten y und z gar nicht in Betracht kommen.

Es geht demnach die bekannte für jeden Punkt aufserhalb der elektrisirten Flächen gültige Grundgleichung

$$\frac{d^2 V}{dx^2} + \frac{d^2 V}{dy^2} + \frac{d^2 V}{dz^2} = 0$$

in die Form über

$$\frac{d^2 V}{d x^2} = 0.$$

Hieraus folgt

$$X = \frac{d V}{d x} = C, \qquad (1)$$

wenn X die Kraft bedeutet, welche auf die Einheit der positiven Elektricität im Sinne der X-Axe ausgeübt wird.

Die Constante C hat im Allgemeinen zwischen jedem Paare der betrachteten Ebenen und aufserhalb sämmtlicher Flächen verschiedene Werthe.

Aus der letzten Gleichung folgt:

$$V = Cx + K. \qquad (2)$$

Es ist demnach der Verlauf der Potentialfunction allenthalben linear, und da diese Function selbst ihrer Natur nach stetig ist, so wird der Gang derselben in einer durch die X-Axe gelegten Ebene im Allgemeinen durch eine gebrochene Linie dargestellt, deren Ecken in den Flächen liegen.

Man kann nun bei einer der beiden äufsersten Flächen zu zählen anfangen und dieselben der Reihe nach durch $S_1\, S_2 \ldots\ldots S_n$ bezeichnen. Dann wird man consequenter Weise die Werthe der Potentialfunction in diesen Flächen durch $V_1\, V_2 \ldots V_n$ und die Dichtigkeiten der Elektricität in denselben durch $\varrho_1\, \varrho_2 \ldots \varrho_n$ darstellen müssen. Der Werth, welchen die Potentialfunction V aufserhalb S_1 besitzt, soll V^0 heifsen, jener zwischen S_1 und S_2 aber V' usw. die Abstände der einzelnen Flächen von einander $\delta'\, \delta'' \ldots\ldots \delta^{n-1}$ und die Kräfte im Sinne der X-Axe $X^0\, X'\, X'' \ldots X^n$.

Verlegt man nun den Ursprung der Coordinaten nach S_1, so hat man die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} V' &= V_0 + X'x \\ V'' &= V_1 + X''(x - \delta') \\ &\ldots\ldots\ldots \\ V^n &= V_n + X''(x - \delta' \ldots\ldots - \delta^{n-1}) \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

und demnach auch

$$V_1 = V_0 + X'\delta'$$
$$V_2 = V_0 + X'\delta' + X''\delta'' \qquad (4)$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$V_n = V_0 + X'\delta' + \ldots X^{n-1}\delta^{n-1}$$

Aufserdem folgen aus dem bekannten Satze:

$$\frac{dV}{dn_{n=+0}} - \frac{dV}{dn_{n=-0}} = 4\pi\varrho,$$

wenn man unter ϱ die Dichtigkeit der Elektricität auf einer Fläche und unter dn das Element der Normalen auf dieselbe versteht, die Gleichungen [1]):

$$4\pi\varrho_1 = X' - X^0$$
$$4\pi\varrho_2 = X'' - X' \qquad (5)$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$4\pi\varrho_n = X^n - X^{n-1}$$

Aus diesen verschiedenen Gleichungen ergiebt sich nun die Folgerung:

Wenn V_n einen endlichen Werth hat, so ist V^n eine Constante und $X^n = 0$; denn es ist

$$V^n = V_n + X^n(x - \delta' \ldots - \delta^{n-1})$$
$$= V_n + X^n x - X^n(\delta' + \delta'' + \ldots \delta^{n-1}),$$

hätte nun X^n einen endlichen Werth, so würde für $x = \infty$ auch $V^n = \infty$ d. h. die Potentialfunction nähme in unendlicher Entfernung von den wirkenden Massen einen unendlich grofsen Werth an, was unmöglich ist.

V^n hat aber einen endlichen Werth, so oft irgend einer der Werthe $V_1 \ldots V_{n-1}$ einen solchen besitzt, und die Dichtigkeit ϱ auf keiner der Flächen unendlich grofs ist.

Da man mit dem Zählen gerade so gut bei der Fläche S_n beginnen könnte, als bei S_1, so gilt dasselbe, was vorhin für V^n bewiesen wurde, unter den nämlichen Bedingungen auch für V^0 und es ist mithin alsdann auch $X^0 = 0$.

1) Im Einklange mit Clausius gebe ich in der Potentialfunction positiv elektrischer Mengen nach negative Vorzeichen und man trifft deshalb in den folgenden Formeln häufig das entgegengesetzte Vorzeichen, welches man bei der Attraction ponderabler Massen zu finden gewohnt ist.

§. 8. Diese Sätze, welche zugleich die allgemeinste Grundlage für die Theorie des Condensators der Franklin'schen Tafel usw. bilden, sollen nun für die des Elektrophors verwerthet werden. Wir betrachten zu dem Ende nur vier von diesen Flächen und verstehen unter S_1 die Bodenplatte (beziehungsweise die dem Kuchen zugewendete Seite derselben), unter S_2 die nicht geriebene und unter S_3 die geriebene Fläche des Kuchens, unter S_4 den Schild. Wenn wir den Kuchen für sich allein untersuchen wollen, denken wir uns ganz einfach die Flächen S_1 und S_4 hinweggenommen, oder was dasselbe ist, mit Elektricität von der Dichtigkeit 0 bedeckt, und betrachten alsdann nur die Flächen S_2 und S_3.

Reibt man den Kuchen in freier Luft, ohne dafs aus der Nachbarschaft Elektricität auf denselben übergehen kann, so hat man die Bedingungen: ϱ_3 hat irgend einen endlichen Werth, und ϱ_2 ist gleich 0; dann ist

$$4\pi\varrho_3 = X''' - X''$$

dabei müssen X'' und X''' ihrem absoluten Werthe nach gleich seyn, da zu beiden Seiten der einzigen elektrisirten Fläche vollkommene Symmetrie herrscht.

Es ist demnach

$$X'' = -2\pi\varrho_3$$

und

$$X''' = +2\pi\varrho_3$$

d. h. die Kraft ist auf beiden Seiten gleich grofs aber entgegengesetzt gerichtet. (Erster Versuch.)

Liegt nun der Kuchen auf der abgeleiteten Bodenplatte, während er gerieben wird, und ist nun keine Elektricität von der Bodenplatte auf den Kuchen übergegangen, so hat man die Bedingungen:

$$V_1 = 0$$

$$\varrho_2 = 0$$

und demnach auch

$$X^0 = 0$$

und

$$X''' = 0.$$

Die in der Einleitung aufgestellten Gleichungen gehen demnach über in

$$4\pi\varrho_1 = X'$$
$$4\pi\varrho_2 = X'' - X' = 0$$
$$4\pi\varrho_3 = -X''.$$

Hieraus folgt:

$$\varrho_1 = -\varrho_3$$

d. h.: So lange noch kein Elektricitätsübergang zwischen Bodenplatte und Kuchen stattgefunden hat, ist die Elektricität der ersteren der primär erregten ungleichnamig. Ihre Dichtigkeit jener der primären (nahezu) gleich.

Die Kraft X' aber, welche zwischen Bodenplatte und Kuchen wirksam ist, ergiebt sich als

$$X' = 4\pi\varrho_1 = -4\pi\varrho_3. \tag{6}$$

Indem nun diese Kraft zur Wirkung gelangt, so geht ein Theil der Elektricität von S_1 auf S_2 über, und man hat demnach

$$4\pi\varrho_1 = X'$$
$$4\pi\varrho_2 = X'' - X'$$
$$4\pi\varrho_3 = -X''$$

woraus durch Summation folgt:

$$\varrho_1 - \varrho_2 = \varrho_3 = 0$$

oder $$\varrho_3 = -\varrho_1 - \varrho_2.$$

Da das Zeichen von ϱ_1 durch den hier betrachteten Vorgang nicht umspringen kann, demnach ϱ_1 seinem absoluten Werthe nach kleiner seyn mufs als ϱ_3, so hat ϱ_2 dasselbe Vorzeichen wie ϱ_1, und man kann demnach schreiben

$$\varrho_2 = -\varepsilon\varrho_3 \text{ und } \varrho_1 = -(1-\varepsilon)\varrho_3 \tag{7}$$

wo ε ein positiver ächter Bruch ist.

Während vorher die Kraft $X' = -4\pi\varrho_3$ war, so wirkt jetzt zwischen Bodenplatte und Kuchen nur mehr die Kraft

$$X' = -4\pi(1-\varepsilon)\varrho_3.$$

Hebt man nun den Kuchen ab, so erhält man

$$X'' = -2\pi(\varrho_3 + \varrho_2) = -2\pi(1-\varepsilon)\varrho_3$$

und $$X''' = 2\pi(\varrho_3 + \varrho_2) = 2\pi(1-\varepsilon)\varrho_3.$$

Die Kraft hat also zu beiden Seiten des Kuchens in diesem Falle die gleiche Richtung wie zuerst, wo sich nur auf der geriebenen Seite Elektricität befunden hatte, sie

ist jedoch bei gleicher Intensität der primären Elektricität schwächer als im ersteren Falle. (Dritter Versuch.)

Gehen wir jetzt zur Hauptsache über, und nehmen wir an, der Kuchen habe während des Reibens auf der abgeleiteten Bodenplatte gelegen und sey dann mit dem abgeleiteten Schilde bedeckt worden. Dabei mache ich zuerst die Hypothese, dafs kein Uebergang zwischen Kuchen und Schild stattgefunden habe. Nach Entwickelung der Theorie unter dieser Annahme wird man alsdann erst einsehen, warum ein solcher Uebergang im Allgemeinen nicht statt findet.

Man hat also jetzt die Bedingungsgleichungen:

$$\begin{aligned} \varrho_2 &= -\varepsilon \varrho_3 \\ V_1 &= 0 \\ V_4 &= 0, \end{aligned}$$

woraus

$$X^0 = 0 \text{ und } X^4 = 0$$

folgt.

Dann gehen die Gleichungen (5) in die folgenden über

$$\begin{aligned} 4\pi\varrho_1 &= X' \\ 4\pi\varrho_2 &= X'' - X' \\ 4\pi\varrho_3 &= X''' - X'' \\ 4\pi\varrho_4 &= -X''' \end{aligned} \tag{8}$$

woraus man durch Addition die Gleichung

$$\varrho_1 + \varrho_2 + \varrho_3 + \varrho_4 = 0 \tag{9}$$

erhält, welcher man unter Berücksichtigung der ersten Bedingungsgleichung auch die Form

$$\varrho_1 + (1 - \varepsilon)\varrho_3 + \varrho_4 = 0 \tag{10}$$

geben kann.

Die Gleichungen (3) aber verwandeln sich unter den gegebenen Bedingungen in:

$$\begin{aligned} V_1 &= 0 \\ V_2 &= X'\delta' \\ V_3 &= V_2 + X''\delta'' \\ V_4 &= V_3 + X'''\delta''' = 0 \end{aligned} \tag{11}$$

oder

$$\begin{aligned} V_1 &= 0 \\ V_2 &= X'\delta' \\ V_3 &= -X'''\delta''' = X'\delta' + X''\delta'' \\ V_4 &= 0 \end{aligned} \qquad (12)$$

woraus schliefslich

$$X'\delta' + X''\delta'' + X'''\delta''' = 0$$

folgt.

Hieraus erhält man unter Berücksichtigung der Gleichungen (8):

$$\varrho_1\delta' + (\varrho_1 + \varrho_2)\delta'' - \varrho_4\delta''' = 0 \qquad (13)$$

Unsere Hauptaufgabe ist es nun, die Dichtigkeiten ϱ_1 und ϱ_4 d. h. der auf Bodenplatte und Schild befindlichen Elektricität als Funktionen von ϱ_3 darzustellen.

Diefs erreichen wir mit Hülfe der Gleichungen (7) (10) und (13) durch ein einfaches Eliminationsverfahren, und zwar ergeben sich die Endresultate:

$$\varrho_1 = \varrho_3 \frac{\varepsilon\delta'' - (1-\varepsilon)\delta'''}{\delta' + \delta'' + \delta'''} \qquad (14)$$

$$\varrho_4 = -\varrho_3 \frac{\delta'' + (1-\varepsilon)\delta'}{\delta' + \delta'' + \delta'''} \qquad (15)$$

Diese Formeln bieten Gelegenheit zu interessanten Folgerungen:

Da nämlich ε immer kleiner als 1 ist, so hat ϱ_4 immer das nämliche Vorzeichen, wie man auch die Entfernungen δ', δ'' und δ''' wählen mag. Das Vorzeichen von ϱ_1 hingegen springt um, wenn δ''' von 0 anfangend allmälig zunimmt. So lange $\delta''' < \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\delta''$ ist, hat ϱ_1 das nämliche Vorzeichen wie ϱ_3, wenn $\delta''' = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\delta''$, so wird $\varrho_1 = 0$, und wenn endlich δ''' noch mehr wächst, so werden ϱ_1 und ϱ_3 ungleichnamig.

Anders gefafst, heifst dieses Ergebnifs:

Auf der leitenden Platte, welche der primär elektrisirten Fläche zugewandt ist, ist die Elektricität mit der primär erregten ungleichnamig.

Auf jener leitenden Platte, welche der nicht geriebenen Fläche des Kuchens zugewandt ist, hat die Elektricität ver-

schiedenes Vorzeichen, je nachdem die Entfernung der primär elektrisirten Fläche von der ihr benachbarten Fläche gröfser oder kleiner ist. Wenn die letztere sehr klein ist, so ist die Elektricität der genannten Fläche mit der primären gleichnamig, bei gröfseren Werthen aber ungleichnamig.

Wählt man die untersuchte Fläche jederzeit als Schild, da es ja ganz gleichgültig ist, ob man S_1 oder S_4 als Bodenplatte betrachtet, so lassen sich diese Sätze auch folgendermaafsen aussprechen:

Bei normaler Lage ist die im Schilde aufgesammelte Elektricität der primär erregten ungleichnamig.

Kehrt man dagegen den Kuchen um, nachdem man ihn auf der abgeleiteten Bodenplatte gerieben hat, so erhält man im Schilde Elektricität, welche der primären bald gleichnamig, bald ungleichnamig ist. Sie ist gleichnamig, wenn der Kuchen während der Ableitung des Schildes unmittelbar auf der Bodenplatte liegt, ungleichnamig, wenn Kuchen und Bodenplatte durch einen gröfseren Zwischenraum von einander getrennt sind.

Diesen merkwürdigen Zwischenwechsel habe ich schon auf experimentellem Wege gefunden und a. a. O. als vierten Versuch beschrieben.

Es läfst sich aber auch noch eine zweite interessante Consequenz aus diesen Formeln ziehen.

Oben wurde nämlich gefunden, dafs die Bodenplatte der primären Elektricität ungleichnamig elektrisch wird, wenn der Kuchen während des Reibens auf der Platte liegt und kein Schild aufgelegt ist.

Legt man hingegen den Schild auf, so hat ϱ_1 bei hinreichend kleinem δ''' dasselbe Vorzeichen wie ϱ_3, d. h. durch Auflegen des abgeleiteten Schildes springt das Vorzeichen der in der abgeleiteten Bodenplatte befindlichen Elektricität um, und wird der primären gleichnamig. Experimentell wurde die Richtigkeit dieses Schlusses durch den fünften Versuch nachgewiesen.

Noch ein Wort mufs über die Kraft gesprochen werden,

welche zwischen Kuchen und Schild wirksam ist. Diese Kraft ist:

$$X''' = -4\pi\varrho_4$$

$$= 4\pi\varrho_3 \frac{\delta'' + (1-\varepsilon)\delta'}{\delta' + \delta'' + \delta'''} \qquad (16)$$

Die Kraft hingegen, welche bei einer Dichtigkeit ϱ_3 der primären Elektricität vor Auflegen des Schildes und vor dem Elektricitätsaustausche zwischen Kuchen und Bodenplatte thätig war und einen solchen Uebergang bewirken mufste, ergab sich nach Gleichung (6) als

$$X' = -4\pi\varrho_3$$

also jedenfalls gröfser als die erst gefundene.

Immerhin aber ist der Unterschied zwischen X' und X''' ziemlich gering, da der Coëfficient, mit welchem X' zu multipliciren ist, um X''' zu geben, besonders bei dickerem Kuchen d. h. bei gröfseren Werthen von δ'' der Einheit sehr nahe kommen kann. Man kann es defshalb diesem Unterschiede allein schwerlich zuschreiben, dafs ein Uebergang zwischen Bodenplatte und Kuchen im Allgemeinen stattfindet, während ein solcher zwischen Kuchen und Schild nur ausnahmsweise vorkommt. Bedenkt man jedoch, dafs während des Reibens oder Peitschens der Kuchen in verschiedenen Punkten an die Bodenplatte angedrückt wird, und dafs während dieses Vorganges die Dichtigkeit an einzelnen Stellen den schliefslich erreichten Mittelwerth bedeutend übersteigen und defshalb unter diesen Stellen eine stärkere Kraft wirken wird, so ist auch dieser Punkt verständlich.

Um auch noch den Einflufs zu untersuchen, welchen das Abheben des isolirten Schildes auf die Spannung der daselbst befindlichen Elektricität hat, benützen wir die Formeln (4). Nimmt man an, dafs die Bodenplatte stets mit der Erde verbunden, also $V_1 = 0$ sey, so liefern sie die Gleichung

$$V_4 = 4\pi\varrho_1\delta' + 4\pi(\varrho_1 + \varrho_2)\delta'' - 4\pi\varrho_4\delta'''.$$

Betrachtet man nun in dieser Formel δ''' als Variable, so ist die Aufgabe gelöst, man kann dann schreiben

$$V_4 = c - 4\pi \varrho_4 \delta''' \qquad (17).$$

Für einen bestimmten Werth von δ''' d. h. für jenen Werth, welcher der Stellung entspricht, in welcher abgeleitet wurde, wird dieser Ausdruck gleich Null. Sowie nun δ''' zunimmt, so wächst die Potentialfunction (Spannung) linear mit dieser Entfernung und zwar ist das Vorzeichen gleichnamig mit der Dichtigkeit ϱ_3 der primären Elektricität d. h. ein mit dem Schilde verbundenes Elektroskop divergirt mit einer der primären entgegengesetzten Elektricität.

Hat man nun den Kuchen umgekehrt aufgelegt, so braucht man nur S_1 als Schild zu betrachten und nun den Werth von V_1 zu bestimmen, während man $V_4 = 0$ setzt. Man findet

$$V_1 = 4\pi \varrho_4 \delta''' - 4\pi (\varrho_1 + \varrho_2) \delta'' - 4\pi \varrho_1 \delta'$$
$$= c' - 4\pi \varrho_1 \delta', \qquad (18)$$

welche Gleichung wohl keiner weiteren Discussion mehr bedarf.

Es lassen sich somit alle Versuche, welche man am Elektrophor anstellen kann, aus den einfachen Annahmen, welche den Entwickelungen zu Grunde gelegt wurden, vollkommen erklären.

Die hier entwickelte Theorie ist freilich nur eine erste Annäherung, da sie sich auf die Annahme unendlich grofser Flächenausdehnung stützt. Dennoch darf diese Annäherung als vollkommen genügend bezeichnet werden, da man ja auch bei einer schärfer durchgeführten mathematischen Theorie immer die Hypothese machen müfste, dafs die Dichtigkeit der primär erregten Elektricität auf der geriebenen Fläche allenthalben dieselbe sey, eine Voraussetzung, die sich bei den Versuchen niemals mit Schärfe erfüllen läfst.

Die ganze analytische Entwickelung kann man mit einem einzigen Blicke übersehen, wenn man sich eines geometrischen Bildes bedient. Wählt man nämlich wiederum eine auf den sämmtlichen betrachteten Flächen senkrechte Gerade als Abscissenaxe und trägt man dann den jeweiligen Werth

der Potentialfunction als Ordinate auf, so wird der Gang dieser Function dargestellt durch eine gebrochene Gerade, deren Ecken in den mit Elektricität bedeckten Flächen liegen. Jenachdem diese Ecken ihre convexe oder ihre concave Seite nach oben kehren, hat man es auf der betreffenden Fläche mit negativer oder mit positiver Elektricität zu thun.

Gesetzt nun, es würde in den Fig. 6 und 7 Taf. I der Gang der Potentialfunction noch vor erfolgtem Uebergange von Elektricität zwischen Bodenplatte und Kuchen und vor Auflegen des Schildes durch die gebrochene Gerade AB dargestellt, so würde er nach diesem Uebergange etwa durch die (gestrichelte) Linie AC zu repräsentiren seyn.

Bringt man nun den abgeleiteten Schild in die Nähe, so muſs sowohl auf ihm, als auch auf der Bodenplatte, die wir stets abgeleitet denken, die Potentialfunction den Werth 0 haben. Dieſs tritt ein, wenn zu den vorhandenen Elektricitätsmengen noch solche auf den Flächen S_1 und S_4 hinzukommen, welche für sich allein genommen eine Potentialfunction hervorbrächten, deren Gang durch AC' dargestellt würde, wobei $C'D = CD$ seyn muſs. Der Verlauf der schlieſslich resultirenden Potentialfunction entspricht alsdann, wie man durch einfache Addition beziehungsweise Subtraction der Ordinaten findet, der (stark ausgezogenen) Linie AD.

Hier sieht man nun sofort, wie je nach der Entfernung der Platte S_4 von der primär elektrisirten Fläche S_3 in der anderen leitenden Platte S_1, die man sich nun nach Belieben als Bodenplatte oder als Schild denken kann, wenn man nur die Lage des Kuchens beobachtet, Elektricität mit verschiedenem Vorzeichen auftritt. Bei groſser Entfernung zwischen S_3 und S_4 ist ϱ_1 und ϱ_4 gleichnamig (Fig. 7 Taf. I) und zwar der primären entgegengesetzt. Ist hingegen die Entfernung gering, wie es gewöhnlich der Fall ist (Fig. 6, Taf. I), so werden ϱ_1 und ϱ_4 ungleichnamig, und zwar ϱ_1 gleichnamig mit der primären Elektricität ϱ_3.

Faſst man Alles zusammen, so kommt man zu dem Resultate, daſs sämmtliche Erscheinungen, welche man am Elektrophor beobachtet aus denselben Gesichtspunkten erklärt werden können und erklärt werden müssen, welche schon vor Rieſs [1]) zur Erklärung benutzt wurden. Man hat sich demnach den Vorgang an diesem Apparate ungefähr folgendermaſsen vorzustellen:

Die durch Reiben der oberen Kuchenfläche erregte Elektricität wirkt durch den Isolator hindurch (durch Fernwirkung), vertheilend auf die Bodenplatte. Ist die primäre Erregung stark genug, so durchbricht die angezogene der primären ungleichnamige Elektricität der Bodenplatte den Luftraum zwischen dieser Platte und dem Kuchen, und geht in Form von Funkenentladung theilweise auf die untere Kuchenfläche über. Durch diese, sowie durch die auf der Bodenplatte noch zurückgebliebene Elektricität wird die Kraft, welche in dem Raume zwischen dem erst später aufgelegten Schilde und dem Kuchen thätig ist, verringert, und dadurch ein Elektricitätsaustausch in diesem Raume verhindert. Die in dem Schilde durch Vertheilung hervorgerufene, der primär erregten ungleichnamige, Elektricität bleibt demnach auf demselben und kann durch Ableitung der gleichnamigen und durch Abheben des Schildes frei d. h. elektroskopisch wirksam gemacht werden. Alle übrigen begleitenden Erscheinungen lassen sich von diesen Gesichtspunkten aus nach bekannten Gesetzen erklären.

1) Siehe z. B. Erxleben, Anfangsgründe der Naturlehre mit Zusätzen von Lichtenberg, 6. Aufl., 1794, S. 519 ff. oder Biot, Experimentalphysik, bearb. von Fechner, 2. Aufl. 1829, Bd. II, S. 247 bis 252.

V. *Ueber die Elasticität des Kautschuks;* *von Emilio Villari,*

Prof. in Florenz.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus dem *Nuovo Cimento, Ser. II, Vol. I.*)

I. Elasticität des Dehnens.

Sicherlich ist das Kautschuk, vermöge seiner Eigenschaft, welche es dem physikalischen Studium darbietet, eine der sonderbarsten Substanzen. Seine physischen Eigenschaften sind gleichsam beständige Ausnahmen von analogen Eigenschaften aller anderen bekannten Körper. Es ist eine um so seltsamere Substanz, wenn man erwägt, dafs es hinreicht, ihr eine geringe Menge Schwefel hinzuzufügen, um ihre physische Natur mit einem Male und gleichsam vollständig umzuwandeln.

Joule studirte die Wärme-Erscheinungen, welche das vulcanisirte Kautschuk beim Ausziehen zeigt, und beobachtete, dafs es sich erwärmt, wenn es gedehnt wird [1]), wogegen Metalldrähte beim Ziehen sich erkalten. Aus dieser Eigenschaft folgerte Thomson, dafs das gespannte Kautschuk sich durch Wirkung der Wärme zusammenziehen müsse, und wirklich fand Joule dieses durch den Versuch bestätigt, was auch Tyndall in seinem schätzbaren Buche über die Wärme [2]) durch eine neue Untersuchung bewahrheitete [3]). Etwas Analoges ist neuerlich von Reusch an der *Guttapercha*, einer dem Kautschuk ziemlich ähnlichen Substanz beobachtet [4]), welche, wenn sie durch Zug um

1) Joule, *Philosophical Magazine*, *T. XIV* (1857) *p.* 227.

2) Tyndall, *Heat considered as a mode of motion*, *Edit. II*, *Lond.* 1865, *p.* 90.

3) Geschichtlich mufs ich bemerken, dafs Bertin in seinem Bericht über die ausländischen Arbeiten (*Ann. de chimie et de phys. Ser. IV*, *T. XV*, *p.* 506) angiebt, die eben so feinen als genauen Versuche von Fizeau hätten bewiesen, dafs das Kautschuk sich der allgemeinen Regel anderer Körper anschliefse.

4) Reusch, Pogg. Ann. Bd. CXXXIV (1868) S. 315,

das Drei- oder Vierfache ihrer ursprünglichen Länge verlängert worden ist, sich beim Eintauchen in heifses Wasser in sehr sonderbarer Weise zusammenzieht.

Allein die hervorragendste und eigenthümlichste Unregelmäfsigkeit in der Elasticität des Kautschuks ist dessen Vulcanisirung [1]). Die Elasticität des vulcanisirten Kautschuks ist sprichwörtlich und so grofs, dafs ein dünner Faden desselben leicht bis auf das Sechs- oder Siebenfache seiner ursprünglichen Länge gebracht werden kann. Welchen Gesetzen solche übermäfsigen Verlängerungen unterliegen und wie der Elasticitätscoëfficient einer solchen Substanz beschaffen sey, ist, glaube ich, bisher noch von Keinem bestimmt worden, und daher halte ich es nicht für überflüssig, die Resultate meiner Versuche über die Elasticität des vulcanisirten Kautschuks auseinander zu setzen.

Die ersten Untersuchungen über die Elasticität der einem Zuge unterworfenen festen Körper, namentlich der Metalldrähte, wurden von Gravesand angestellt, und später wurden sie von Wertheim wieder aufgenommen und mit grofser Genauigkeit und Umsicht ausgeführt [2]). Die Gesetze, zu welchen er durch zahlreiche Versuche über die Elasticität des Dehnens geführt wurde, lassen sich in folgende vier zusammenfassen: 1) Die Verlängerungen sind proportional der Länge der Drähte; 2) Diese Verlängerungen sind proportional den spannenden Gewichten; 3) Sie stehen im umgekehrten Verhältnifs zum Querschnitt der gedehnten Körper; und 4) jeder Körper hat einen speciellen Elasticitätscoëfficienten.

1) Das gewöhnliche Kautschuk ist bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemlich elastische Substanz, erweicht aber bei 25° oder 30° und wird teigig, und bei Temperaturen unter 0° wird es hart und unelastisch. Kurz vor 1842 erfand Charles Goodyear in New-York und bald darauf T. Hancok in Newington bei London das Verfahren, dem Kautschuk seine Elasticität bei allen Temperaturen zu erhalten, indem sie es eine kleine Menge Schwefel absorbiren liefsen und es einer Temperatur von 150° aussetzten. Das so mit Schwefel vereinigte Kautschuk wird vulcanisirtes genannt.

2) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III, T. XII, XXIII* und *L.*

Diese Gesetze bewähren sich nur, wenn man die im Allgemeinen ziemlich eng beschränkte Elasticitätsgränze der Körper nicht überschreitet, weil über diese Gränze hinaus die Körper bleibende Verlängerungen erleiden, die oftmals gröfser sind als die elastischen Verlängerungen selbst.

Unter diesen Gesetzen sind, wie man sieht, das erste und dritte für sich klar, brauchen also nicht experimentell bewiesen zu werden; das zweite und vierte dagegen sind ausschliefslich durch das Experiment gefunden. Die ersteren können also keine anderen Ausnahmen darbieten als wegen Anomalien und Unregelmäfsigkeiten in den untersuchten Drähten und sie müssen sich durch das Experiment hinreichend bestätigen, wie sie es wirklich thun. Das zweite Gesetz dagegen kann solche darbieten und bietet beim Kautschuk wirklich sonderbare und wichtige Anomalien dar.

Da nicht alle Physiker unter Elasticitätscoëfficienten dasselbe verstehen, so wird es gut seyn, den Werth dieses Coëfficienten festzustellen, ehe ich meine Versuche über den Gegenstand auseinandersetze.

Bezeichnen wir mit λ die Verlängerung, welche (innerhalb der Elasticitätsgränze) ein Stab von der Länge L und dem Querschnitt S durch Wirkung eines Gewichtes P erleidet, so haben wir nach den Elasticitätsgesetzen

$$\lambda = \varepsilon \frac{PL}{S}$$

woraus

$$\varepsilon = \frac{\lambda S}{PL}.$$

Dieser Werth von ε ist für jeden Körper constant und wird daher von vielen Physikern Elasticitätscoëfficient genannt. Er bezeichnet die Verlängerung, welche ein gegebener Faden von der Einheit der Länge und des Querschnitts durch eine der Einheit gleiche Last erleidet. Im Laufe dieser Abhandlung werden wir diesen Werth von ε als Coëfficient der Dehnungs-Elasticität beibehalten, dabei das Millimeter und das Kilogramm als Einheit des Maafses und des Gewichtes annehmend.

Aus vorstehender Formel ergiebt sich:

$$\frac{P}{S} = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{\lambda}{L}.$$

Und viele Physiker nehmen den Werth $\frac{1}{\varepsilon}$, den reciproken von ε, als Coëfficienten oder Modulus der Elasticität. Setzt man $\frac{P}{S} = \pi$, $\frac{1}{\varepsilon} = Q$, $\frac{\lambda}{L} = \delta$, so hat man:

$$\pi = Q\,\delta.$$

Wie man sieht, bezeichnet der Elasticitätscoëfficient Q ein Gewicht, oder eigentlich, da Q gleich π wird, wenn man δ gleich 1 setzt, dasjenige Gewicht, welches fähig ist, an einem Stabe von der Einheit der Länge und des Querschnitts eine der Einheit gleiche Verlängerung hervorzubringen, oder Q ist gleich dem Gewicht, welches die Längeneinheit des Stabes von der angenommenen Querschnittseinheit verdoppeln kann, wohl verstanden, wenn diefs möglich wäre, ohne die Elasticitätsgränze des betrachteten Stabes zu überschreiten. Es ist ein abstracter Coëfficient für alle Körper aufser dem Kautschuk, weil keiner, aufser dem letzten, sich ums Doppelte verlängern kann. Durch diese Betrachtung, welche wir in einigen der diese Abhandlung begleitenden Tabellen gegeben haben, ist er auch der Werth von $\frac{1}{\varepsilon}$, obwohl wir für den Elasticitätscoëfficienten immer den Werth von ε beibehalten, von welchem wir, wenn wir nicht weitere Erklärungen hinzufügen, beständig reden werden.

Diefs vorausgesetzt und ohne von anderen, gegebenen und angenommenen Definitionen des Elasticitätscoëfficienten zu sprechen, wollen wir zu den Versuchen übergehen, die über die Elasticität des Kautschuks angestellt wurden.

Um die Verlängerungen und Längen des Kautschuks zu messen, habe ich eine directe Methode angewandt. Der zu untersuchende Faden wurde an beiden Enden umgelegt und durch gewächsten Bindfaden fest zusammengeschnürt, um so zwei kleine Oesen zu bilden; das Schnüren geschah, während der Faden stark gespannt war. Nur auf solche Weise wurde es mir möglich, bei der äufserst elastischen Substanz eine feste und dauerhafte Verbindung herzustellen. Eine

der Oesen wurde nun oben an einem starken Gestell befestigt und die andere, untere, diente zum Halten einer Schale, welche successiv mit verschiedenen Gewichten beschwert wnrde. Ein Kathetometer von langem Lauf, zweckmäfsig aufgestellt, diente zur Bestimmung der Längen nnd Verlängerungen des untersuchten Fadens [1]). Die Messung der Längen geschah an zwei Zeichen, die mit Dinte auf dem Kautschuk gemacht waren; um die Zeichen scharf und fein zu erhalten, spannte man den Faden stark, und trug sie darauf mit einer in Dinte getauchten Feder sauber auf. Nachdem die Dinte getrocknet und das Kautschuk abgespannt war, erschienen die Zeichen schwarz, gleichmäfsig und sehr zart, wie man sie anders nicht erhalten haben würde. Sie boten den Vortheil dar, auch bei starkem Ausziehen hinreichend zart und gleichmäfsig zu bleiben, wie es andrerseits zur Genauigkeit der Messung nöthig war.

Auf solche Weise habe ich viele Versuche mit Fäden von vulcanisirtem Kautschuk verschiedener Dicke ausgeführt und hinreichend übereinstimmende Resultate erhalten, besonders wenn man die Natur der Substanz erwägt. Es ist indefs wohl zu merken, dafs das Kautschuk sich unter starker Belastung lange Zeit verlängert und fädelt, unter sehr starker Belastung viele Stunden lang. Wie schon Wertheim in seinen Abhandlungen angiebt, verkürzt sich das Kautschuk (obwohl um eine ziemlich kleine Gröfse) noch 24 Stunden, nachdem es eine starke Last getragen, die es ausgedehnt hatte. Ich mufste, besonders bei starken Spannungen, eine lange Reihe von Messungen machen, ehe ich dahin gelangte, dafs das Kautschuk sich nicht merklich mehr ausfädelte; bei kleinen Belastungen ist die Störung unmerklich.

Folgende Tabellen enthalten die Resultate meiner Versuche.

1) Das Kathetometer war von vortrefflicher Construction und gab mittelst des Nonius Funfzigstel eines Millimeters, und mittelst der Mikrometerschraube, die man aber nicht nöthig hatte zu gebrauchen, die halben Hundertel.

Tabelle I. — Kautschuk 106mm,16 lang, 2mm,1 dick.

1. Curve. [1])

No.	P	L	λ	S	ε	$\frac{1}{\varepsilon}$
	K					
1	0,050	106,16				
2	0,070	116,74	10,58		12,693	0,07878
3	0,090	130,22	13,48		13,674	0,07313
4	0,110	146,94	16,72		13,334	0,07501
5	0,130	166,56	19,62		12,286	0,08139
6	0,150	188,38	21,82		10,634	0,09404
7	0,170	211,40	23,02	□mm	8,771	0,11401
8	0,190	235,92	24,52	1,267	7,418	0,13481
9	0,210	259,00	23,08		5,607	0,17835
10	0,230	280,80	21,80		4,394	0,22758
11	0,250	302,10	21,30	0,916	3,652	0,27382
12	0,270	321,30	19,20		2,844	0,35162
13	0,290	340,20	18,90		2,475	0,4404
14	0,310	357,74	17,54		2,049	0,48804
15	0,330	374,78	17,04		1,800	0,55556
16	0,350	392,24	17,46	0,679	1,681	0,59488
17	0,400	427,58	35,34		1,242	0,80515
18	0,450	458,30	30,72		0,9087	1,1005
19	0,500	487,36	29,06	0,554	0,7483	1,3364
20	0,550	504,40	17,04		0,4885	2,0471
21	0,600	520,30	15,90		0,3380	2,9586
22	0,650	533,34	13,04		0,2605	3,8388
23	0,700	545,72	12,38		0,2248	4,4484
24	0,750	557,80	12,18	0,430	0,2212	4,5208
25	0,800	565,60	7,80		0,1380	7,2464
26	0,850	573,60	8,00		0,1352	7,3965
27	0,900	579,90	6,30		0,1036	9,6525
28	0,950	589,90	10,00?		0,1608?	6,2189?
29	1,000	594,92	5,02		0,0780	12,820
30	1,100	603,60	8,68		0,0663	15,083
31	1,200	613,20	9,60		0,0712	14,045
32	1,300	623,80	10,60		0,0762	13,123
33	1,400	632,70	8,90		0,0618	16,182
34	1,500	635,56	2,86		0,0193	51,814?
35	1,700	648,20	12,64		0,0423	23,641
36	2,000	676,20	28,00		0,0601	16,639
37	2,200	687,30	11,10		0,0328	30,488
38	2,400	699,20	11,90	0,387	0,0341	29,326
39	2,600 [2])					

1) Die Curven finden sich auf Taf. II des Heftes VI. (*P*).

?) Bei der Uebereinstimmung aller andern Zahlen, müssen diese fehlerhaft seyn.

2) Bei dieser Spannung zerriſs der Faden, nachdem er sich etwa um das Siebenfache verlängert hatte. Seine Tenacität würde 6,72 pro □mm gewesen seyn.

Tabelle II. — Kautschuk 117mm,84 lang, 3mm,75 dick.

Zweite Curve; vierte Curve oder der einfachen Verlängerungen λ.

Temperatur während der Versuche + 14°,6 C.

No.	*P*	*L*	λ	*S*	ε	$\frac{1}{\varepsilon}$
	K					
1	0,050	117,84				
2	0,100	123,96	6,12		11,223	0,08910
3	0,150	131,88	7,92		13,108	0,07629
4	0,200	141,60	9,72		14,218	0,07033
5	0,250	151,36	9,76		12,387	0,08073
6	0.300	162,84	11,48		12,745	0,07846
7	0,350	176,38	14,54		13,961	0,07163
8	0,400	191,60	15,22		12,447	0,08034
9	0,450	208,74	17,14		11,881	0,08417
10	0,500	227,14	18,40		10,751	0,09301
11	0,550	247,00	19,86		9,796	0,10208
12	0,600	266,40	19,40		8,92	0,11211
13	0,650	286,36	19,96		7,157	0,13972
14	0,700	306,56	20,20	□mm	6,269	0,15952
15	0,750	325,28	18,72	4,011	5,069	0,19728
16	0,800	343,26	17,98		4,324	0,23127
17	0,850	360,92	17,66		3,814	0,26220
18	0,900	377,36	16,44		3,212	0,31133
19	0,950	393,48	16,12		2,881	0,34710
20	1,000	409,00	15,52	3,301	2,551	0,39201
21	1,100	436,84	27,84		2,118	0,47214
22	1,200	468,50	31,66		2,111	0,47371
23	1,300	490,28	21,78		1,263	0,79178
24	1,400	515,92	25,64		1,357	0,73692
25	1,500	536,80	20,88	2,297	0,9981	1,0019
26	1,600	559,70	22,90		1,0112	0,98892
27	1,700	577,90	18,20		0,7392	1,3528
28	1,800	597,80	19,20		0,7582	1,3189
29	1,900	616,10	18,30		0,6516	1,5347
30	2,000	636,46	20,36	1,936	0,6825	1,4652
31	2,200	662,30	25,84		0,4058	2,4643
32	2,400	684,80	22,50		0,3263	3,0647
33	2,600	703,60	18,80		0,2550	3,9216
34	2,800	719,52	15,92		0,2046	4,8876
35	3,000	742,00	22,48	1,674	0,2762	3,6206
36	3,200	zerrissen				

Tabelle III. — Kautschuk 139mm,02 lang, 3mm,751 dick.

Dritte Curve.

Temperatur während des Versuchs 13°,1 C.

1	0,020	139,02				
2	0,040	141,70	2,68	11,080	9,744	0,10263
3	0,060	144,34	2,64		9,239	0,10824

No.	P	L	λ	S	ε	$\frac{1}{\varepsilon}$
	K					
4	0,080	147,22	2,88		7,716	0,12960
5	0,100	150,68	3,46		11,218	0,08914
6	0,120	153,94	3,26		10,090	0,09911
7	0,140	157,46	3,52		12,263	0,08155
8	0,160	161,14	3,68		10,430	0,09588
9	0,180	165,22	4,08		11,042	0,09056
10	0,200	169,70	4,48		11,533	0,08671
11	0,220	174,28	4,58		11,176	0,08948
12	0,240	179,06	4,78		11,059	0,09042
13	0,260	184,16	5,10		11,077	0,09028
14	0,280	189,76	5,60	□mm	11,603	0,08618
15	0,300	195,54	5,78	7,163	11,249	0,08890
16	0,320	201,70	6,16		11,321	0,08833
17	0,340	207,72	6,02		10,391	0,09624
18	0,360	214,64	6,92		11,013	0,09080
19	0,380	221,60	6,96		10,616	0,09420
20	0,400	229,20	7,60		10,628	0,09409
21	0,450	249,26	20,06		10,734	0,09316
22	0,500	271,20	21,94	5,224	9,926	0,10075
23	0,550	294,00	22,80		8,713	0,10139
24	0,600	317,50	23,50		7,642	0,13086
25	0,650	341,54	24,04		6,703	0,14919
26	0,700	365,30	23,76		5,726	0,17464
27	0,750	388,80	23,50		4,950	0,20102
28	0,800	412,24	23,44	3,186	4,358	0,22946
29	0,850	433,60	21,36		3,533	0,28305
30	0,900	454,36	20,76		3,250	0,30770
31	0,950	473,80	19,44		2,647	0,37779
32	1,000	493,60	19,80	2,746	2,479	0,40339
33	1,200	561,20	67,60		1,950	0,51288
34	1,300	591,40	30,20		1,348	0,74184
35	1,400	617,40	26,00		1,045	0,95693
36	1,500	641,50	24,10		0,8886	1,12152
37	1,600	665,50	24,10		0,8196	1,2201
38	1,700	689,80	24,00		0,7711	1,2969 [1])
39	1,700	717,60				
40	1,800	732,70	25,10		0,4120	
41	1,900	748,14	15,44		0,4042	
42	2,000	766,48	18,34		0,4605	
43	2,100	784,10	17,62		0,4215	
44	2,200	794,80	10,70		0,2446	
45	2,300	809,10	14,30		0,3181	
46	2,400	820,00	10,90		0,2340	
47	2,500	830,40	10,40		0,2174	
48	2,600	840,26	9,80		0,1997	

1) Von No. 38 an wurden die Versuche 2 bis 3 Tage später wiederholt.

Tabelle IV. — Kautschuk $193^{mm},66$ lang, $6^{mm},018$ dick.

Fünfte Curve.

No.	*P*	*L*	λ	*S*	ε	$\frac{1}{\varepsilon}$
	K			□mm		
1	0,300	193,66		28,433		
2	0,500	202,72	9,06		6,686	
3	1,000	232,50	29,78		8,004	
4	1,500	277,54	45,04		9,203	
5	2,000	334,10	56,56		8,103	
6	2,500	396,70	62,60		6,194	
7	3,000	452,90	56,20		3,945	
8	3,500	507,60	54,70		2,946	
9	4,000	541,10	33,50		1,436	
10	4,500	564,00	22,90		0,8639	
11	5,000	582,10	18,10		0,6285	
12	5,500	599,58	17,48		0,5698	
13	6,000	638,04	38,46		0,5922	
14	7,500	673,30	35,26		0,4794	
15	8,500	708,74	55,44		0,4327	
16	9,000	729,10	20,36		0,4477	
17	11,000	886,50	57,60		20,999	

Von No. 11 an fädelte das Kautschuk stark.

Tabelle V. — Kautschuk $217^{mm},70$ lang, $8^{mm},632$ dick.

Sechste Curve.

No.	*P*	*L*	λ	*S*	ε	$\frac{1}{\varepsilon}$
	K					
1	0,500	217,72			6,722	0,1488
2	1,000	229,94	12,22		8,382	0,1193
3	2,000	263,94	34,00		9,378	0,1066
4	3,000	314,06	50,12		7,464	0,1340
5	4,000	370,54	56,48		5,924	0,1688
6	5,000	432,94	62,40		3,449	0,2900
7	6,000	482,52	49,58		2,279	0,4388
8	7,000	523,22	40,70		1,308	0,7642
9	8,000	550,70	27,48		1,292	0,7740
10	9,000	580,76	30,06		0,9386	1,011
11	10,000	606,34	25,58		1,023	0,9779
12	11,000	635,18	28,84		1,164	0,8593
13	12,000	671,20	36,02			

Tabelle VI. — Kautschuk $221^{mm},70$ lang, $8^{mm},632$ dick.

Siebente Curve.

Temperatur beim Versuch 11° C.

No.	*P*	*L*	λ	*S*	ε	$\frac{1}{\varepsilon}$
	K			□mm		
1	0,500	221,70		58,49		
2	1,000	235,06	13,36	55,17	7,084	0,1412
3	2,000	272,66	37,60	47,56	8,869	0,1127

No.	P	L	λ	S	ε	$\frac{1}{\varepsilon}$
	K			□mm		
4	3,000	324,00	31,34	40,02	8,998	0,1111
5	4,000	393,74	69,74	32,93	8,657	0,1155
6	5,000	465,34	71,60	27,87	6,018	0,1645
7	6,000	527,00	61,66	24,61	3,711	0,2695
8	7,000	572,22	45,22	22,66	2,122	0,4713
9	8,000	605,30	33,08	21,42	1,317	0,7596
10	9,000	629,90	24,60	20,59	0,8749	1,143
11	10,000	659,00	29,10	19,68	0,9557	1,046
12	11,000	681,34	22,34	19,03	0,6703	1,491
13	12,000	709,68	28,34		0,7956	1,257

Wiederholung derselben Versuche.

No.	P	L	λ	S	ε	$\frac{1}{\varepsilon}$
1	12,000	779,60		16,63		
2	13,000	797,20	17,60	16,27	0,3774	2,650
3	14,000	813,50	16,30	15,94	0,3342	2,992
4	15,000	834,00	20,50	15,55	0,4036	2,477
5	16,000	849,40	15,40	15,27	0,2885	3,466
6	17,000	865,90	16,50		0,2980	3,355

(Die Werthe in dieser Tabelle VI sind mit demselben Kautschuk erhalten wie die in Tabelle V.)

In vorstehenden Tabellen finden sich alle beobachteten und berechneten Werthe des Elasticitätscoëfficienten des Kautschuks niedergelegt. In Kolumne P einer jeden sind die unter den verschiedenen Umständen der Versuche ziehenden Gewichte in Kilogrammen angegeben. Die Kolumne L enthält die vom Kautschuk bei verschiedenen Belastungen angenommenen Längen. Kolumne λ giebt die vom Kathetometer gemessenen Verlängerungen, welche durch die Belastungen hervorgebracht wurden. Kolumne S enthält in Quadrat-Millimetern die Querschnitte der Fäden, hergeleitet aus den unter verschiedenen Umständen der Versuche direct, mit einem $\frac{1}{20}$ Millimeter angebenden Comparator gemessenen Durchmesser. In Kolumne ε sind die Elasticitätscoëfficienten des Kautschuks angegeben d. h. die Verlängerungen desselben, reducirt auf die Einheit des Querschnitts, der Belastung und der Länge mittelst der Formel

$$\varepsilon = \frac{\lambda \cdot S}{LP}.$$

Kolumne $\frac{1}{\varepsilon}$ enthält die reciproken Werthe von ε oder die unter den verschiedenen Phasen der Versuche erforderlichen Gewichte, um die Längeneinheit des Kautschukfadens von einem Quadratmillimeter Querschnitt um eine Einheit zu verlängern.

Bevor wir die in diesen Tafeln aufgeführten Werthe discutiren, ist es nöthig, einige Aufklärungen zu geben.

Um den Werth von ε mittelst der vorstehenden Formel zu berechnen, ist es nothwendig für jeden Fall die vier Werthe zu kennen, von denen ε abhängt. Drei derselben, nämlich λ, L und P sind unter verschiedenen Umständen direct durch die Versuche gegeben und in den Tafeln aufgeführt. Der Werth von S dagegen findet sich 4 bis 5 Mal so angegeben, wie er aus der directen Messung des Durchmessers hervorgeht; in allen anderen Fällen ist der Werth von S berechnet. Ich mufs indefs bemerken, dafs die Messungen des Durchmessers der Kautschukfäden ziemlich schwierig und unsicher sind, weil das Kautschuk eine äufserst nachgiebige und elastische Substanz ist, weil die Fäden nicht vollkommen cylindrisch sind und weil sie durch den Zug nicht überall gleichmäfsig verdünnt werden. Um den Durchmesser der Fäden unter verschiedenen Spannunger zu messen, habe ich mich daher begnügt, das Mittel zu nehmen aus 12 bis 15 Messungen, die an durch Dinte bezeichneten Punkten angestellt wurden, um immer dieselben Punkte zu messen. Da ich so den Durchmesser bestimmt und den Querschnitt berechnet hatte, konnte ich das Volum des Fadens berechnen in den verschiedenen Längen, für welche die Durchmesser direct gemessen waren. Aus allen so gefundenen Volumen wurde das Mittel genommen und der Querschnitt berechnet mittelst der Formel:

$$S = \frac{V}{L}..$$

Für alle Fälle der Versuche konnte also der Werth von ε gefunden werden. Berechnet man solchergestalt den Querschnitt, begeht man offenbar zwei Fehler: Den ersten

weil das Volum nicht constant ist, sondern mit dem Ziehen wächst, obwohl wenig merklich; den zweiten, weil ich bei solchen Messungen, auf den Rath von **Wertheim**, die Fädendurchmesser nicht sehr nahe an den Befestigungspunkten des Kautschuks gemessen, mithin die Durchmesser und darauf die Volume etwas kleiner als sie wirklich sind gefunden hatte, weil das Kautschuk sich durch das Ausziehen in der Mitte mehr verdünnt als an den Befestigungspunkten.

In anderen Fällen habe ich umgekehrt ein constantes und auch ein mit dem verschiedenen Ausziehen wachsendes Volum erhalten, wenn ich die Messungen der Durchmesser an Punkten nahe den Enden des Kautschuks unternahm. Jedenfalls ist der bei obiger Berechnung der Volume und darauf der Querschnitte begangener Fehler in Bezug auf diese Querschnitte vollkommen zu vernachlässigen, und die aus vorstehender Formel hergeleiteten Messungen sind genauer als die, welche man aus directen Messungen erhalten haben würde, da diese immer nur selten gelingen. Und diefs wird noch besser erhellen, wenn wir zeigen werden, dafs die Volumvergröfserung des Kautschuks beim Ziehen ziemlich gering ist.

Diefs gesetzt, erhält man den Werthe von ε einfach aus der Formel

$$\varepsilon = \frac{\lambda V}{L^2 P},$$

welche entsteht, wenn in der

$$\varepsilon = \frac{\lambda S}{L P}$$

für S sein Werth

$$S = \frac{V}{L}$$

substituirt wird.

In den folgenden, mit den Nummern *bis* der früheren bezeichneten Tabellen habe ich angegeben: die Werthe von S, hergeleitet aus den bei verschiedenen Längen L der Fäden direct gemessenen Durchmessern, und die Werthe von LS oder dem berechneten V. Die in jede dieser Tabellen ein-

geschriebenen Werthe entsprechen natürlich den in den vorhergehenden Tafeln unter gleicher Ordnungszahl aufgeführten.

Tabelle I, *bis*

No.	L	S □mm	$LS = V$
1	235,92	1,267	298,86
2	302,10	0,916	276,75
3	392,54	0,679	266,45
4	487,36	0,554	270,09
5	557,80	0,430	239,90
		Mittel:	270,41

$$S = \frac{270,41}{L}$$

Tabelle II, *bis*

No.	L	S □mm	$LS = V$
1	325,28	4,011	1304,7
2	409,00	3,310	1350,1
3	536,80	2,297	1233,0
4	636,46	1,936	1232,2
5	742,00	1,674	1241,1
		Mittel:	1272,4

$$S = \frac{1272,4}{L}$$

Tabelle V, *bis*

No.	L	S □mm	$LS = V$
1	217,72		12741
2	314,06		12736
3	432,94		13197
4	523,22		13530
5	580,76		12929
6	671,20		13076
		Mittel:	13035

$$S = \frac{13035}{L}$$

Tabelle III, *bis*

No.	L	S □mm	$LS = V$
1	139,02	11,080	1540,4
2	195,54	7,163	1400,7
3	271,20	5,224	1416,8
4	412,24	3,186	1313,3
5	493,60	2,746	1355,7
		Mittel:	1405,4

$$S = \frac{1405,4}{L}$$

Tabelle IV, *bis*

No.	L	S □mm	$LS = V$
1	193,66	28,444	5508,7
2	452,90	12,353	5595,0
3	582,10	9,402	5485,8
4	673,30		5544,4
		Mittel:	5535,5

$$S = \frac{5535,5}{L}$$

Tabelle VI, *bis*

No.	L	S □mm	$LS = V$
1	234,63	55,17	12738
2	572,22	22,66	13164
3	711,04		13190
		Mittel:	13030

$$S = \frac{13030,7}{L}$$

(Schluſs im nächsten Heft.)

VI. *Ueber die bei Verbindung von Säuren und Basen entwickelte Wärme; von Th. Andrews.*

(Aus den *Transact. of the R. Soc. of Edinb.* 1869 bis 70; vom Herrn Verf. übersandt.)

In einem im Jahre 1841 der Kgl. irischen Akademie mitgetheilten Aufsatz gab ich einen Abrifs von einer grofsen Anzahl von Versuchen über die Wärme, welche entwickelt wird, wenn Säuren und Basen, genommen im Zustand verdünnter Lösung, in Verbindung treten, und wenn Basen, die in Wasser unlöslich sind, in verdünnten Säuren gelöst werden. Aus diesen Versuchen wurden folgende allgemeine Schlüsse oder Gesetze abgeleitet:

Gesetz I. — Die bei Verbindung von Säuren und Basen entwickelte Wärme wird durch die Basis bedingt und nicht durch die Säure; eine und dieselbe Basis erzeugt bei Verbindung mit einem Aequivalent verschiedener Basen nahezu eine gleiche Wärmemenge; verschiedene Basen aber erzeugen verschiedene Mengen.

Gesetz II. — Wird ein neutrales Salz durch Verbindung mit einem oder mehren Atomen Säure in ein saures verwandelt, so erfolgt keine Temperaturveränderung.

Gesetz III. — Wird ein neutrales Salz durch Zusatz von Basis in ein basisches verwandelt, so ist die Verbindung von einer Wärme-Entwicklung begleitet [1]).

Drei Jahre später überreichte ich der Kgl. Gesellschaft zu London die Resultate einer Experimental-Untersuchung über die Wärme, welche entwickelt wird, wenn man in chemischen Verbindungen eine Basis durch eine andere ersetzt. Das aus dieser Untersuchung abgeleitete Gesetz ist *implicite* in der früheren enthalten und kann als eine nothwendige Folge derselben betrachtet werden. Es wurde in nachstehenden Worten ausgedrückt:

1) *Transact. of the Roy. Irish Academy, Vol. XIX, p.* 228 (Annalen Bd. 54, S. 208).

Gesetz IV. — Wenn eine Basis eine andere aus ihren neutralen Verbindungen verdrängt, so ist die entwickelte oder entzogene Wärme immer dieselbe, das saure Element mag irgend welches seyn, wenn nur die Basen dieselben sind [1]).

Endlich wurde das zuerst in dem *Philosoph. Magazine*, August 1844, angezeigte Gesetz der Metallsubstitutionen in einem in den *Philosoph. Transact. f.* 1848 veröffentlichten Aufsatz folgendermafsen hingestellt: (Siehe Annalen Bd. 81 S. 73.)

Gesetz V. — Wenn ein Aequivalent eines und desselben Metalls ein anderes in der Lösung eines seiner Salze von derselben Ordnung ersetzt, so ist die entwickelte Wärme immer dieselbe; allein ein Wechsel eines der Metalle bringt eine verschiedene Wärme-Entwickelung hervor.

Im Jahre 1845 erschien ein Aufsatz von Graham über die Wärme-Entwickelung bei Verbindungen, dessen zweiter Theil von der Wärme handelt, die bei Neutralisation des Kalihydrats durch verschiedene Säuren entwickelt wird [2]). Die Resultate, zu welchen der ausgezeichnete Chemiker gelangte, zeigen eine genaue Uebereinstimmung mit denen, die in meiner ersten Mittheilung an die Kgl. irländ. Akademie enthalten sind.

Der letzte Theil der umfangsreichen Abhandlung der Hrn. Favre und Silbermann über die Wärme-Entwicklung bei chemischen Verbindungen ist hauptsächlich demselben Gegenstand gewidmet. Es ist darin eine grofse Anzahl von Versuchen beschrieben, welche fast eine Wiederholung der zuvor von mir veröffentlichten sind. Die Resultate derselben haben im Ganzen Aehnlichkeit mit den von mir im J. 1841 gegebenen, allein im Einzelnen weichen sie sehr von ihnen ab. Die Verfasser dieser schätzbaren Abhandlung erkennen die Richtigkeit meines vierten Gesetzes über die Gleichheit des thermischen Effects bei Substitution einer Base durch eine andere vollkommen an. Sie

1) *Philosoph. Transact. f.* 1844, *p.* 21 (Ann. Bd. 66, S. 31).
2) *Memoires of the Chemical Society, Vol. II, p.* 51.

sagen: »*Mr.* **Andrews** *avait en effect établi que, quelque soit l'acide d'un sel, la quantité de chaleur dégagée par la substitution d'une base a une autre pour former un nouveau sel est la même, lorsque l'on considère des deux mêmes bases*« [1]).

In einem vorhergehenden Paragraph derselben Abhandelung widersprechen die Verf. dem, was sie für mein erstes Gesetz halten, und behaupten, dafs es mit den Resultaten ihrer Untersuchungen nicht im Einklang stehe. Da die Sache von einiger Wichtigkeit ist, so mag es erlaubt seyn, die Stelle in der Ursprache zu geben. »*Ses conclusions, savoir: que la chaleur dégagée par l'équivalent d'une même base combinée aux divers acides est la même, ne s'accordent pas avec les résultats de nos recherches, et ne nous paraissent pas pouvoir être admises*«. Ohne Zweifel aus Versehen haben die Hrn. Favre und Silbermann hier mein erstes Gesetz unrichtig angegeben. Ich sagte nicht, »dafs von allen Säuren bei Verbindung mit derselben Basis dieselbe Wärmemenge erzeugt, sondern dafs die Wärme durch die Base bedingt werde«. Ein Vergleich der Resultate der Hrn. Favre und Silbermann mit denen in meiner ersten Abhandlung wird zeigen, dafs ich die Abweichungen von den anderen Säuren vollkommen erkannt habe, wie sie vorkommt einerseits in Ueberschufs bei der Schwefelsäure, und andererseits in Unterschufs bei der Wein-, Citronen- uud Bernsteinsäure. »Betrachten wir, sagte ich in meiner ersten Abhandlung von 1841, die erste, zweite und vierte Tafel, als die ausgedehntesten unter der grofsen Anzahl löslicher Verbindungen von Kali, Natron und Ammoniak, so wird man bemerken, dafs die Schwefelsäure 0°,8 bis nahe 1°,0 mehr Wärme entwickelt als im Mittel die übrigen Säuren, während Wein-, Citronen- und Bernsteinsäure an 0°,4 bis 0°,55 zu wenig liefern. Eine genaue Untersuchung des Einflusses der störenden Wärmequellen wird ohne Zweifel die Ursache dieser Widersprüche entdecken. Die hohen Zahlen bei der Schwefelsäure hän-

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III, Vol.* XXXVII, (1859) *p.* 497.

gen wahrscheinlich zusammen mit der wohl bekannten Eigenschaft dieser Säure, dafs sie bei ihrer Verbindung mit successiven Atomen Wasser viel Wärme entwickelt. Alle übrigen Säuren entwickeln fast dieselbe Wärmemenge bei Verbindung mit derselben Base; die gröfsten Abweichungen von der mittleren Menge betragen beim Kali $+0^{\circ},24$ und $-0^{\circ},13$, beim Natron, $+0^{\circ},26$ und $-0^{\circ},14$ und beim Ammoniak $+0^{\circ},17$ und $-0^{\circ},05$. Diese Unterschiede fallen fast innerhalb der Fehlergränzen der Versuche [1])«.

Aber obgleich zwischen meinen anfänglichen Resultaten und denen der Hrn. Favre und Silbermann eine oberflächliche Uebereinstimmung vorhanden ist, so wird man doch bei näherer Untersuchung finden, dafs sie im Einzelnen und in Punkten von grofser Wichtigkeit weit aus einander gehen. Ich hatte gefunden, dafs die Oxalsäure bei Verbindung mit löslichen Basen fast genau dieselbe Wärmemenge entwickelt wie Chlorwasserstoff-, Salpeter- und manche andere Mineralsäure, und diese Beobachtung habe ich immer als eine der Hauptstützen des Gesetzes I betrachtet. Dagegen haben die Hrn. Favre und Silbermann aus ihren Versuchen den Schlufs gezogen, dafs »die Oxal-, Ameisen-, Baldrian- und Citronensäure nahezu dieselbe Wärmemenge entwickeln, aber weniger als die vorhergehenden Mineralsäuren«, unter welchen sie die Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure aufzählen. Meinen Versuchen gemäfs ist eine solche Unterscheidung zwischen den Säuren mineralischen und organischen Ursprungs nicht zulässig, insofern die Oxalsäure bei Verbindung mit Basen wenigstens ebensoviel Wärme entwickelt als Chlorwasserstoff-, Salpeter- und manche andere starke Mineralsäure.

Die in diesem Aufsatz zu beschreibenden Versuche wurden schon vor einigen Jahren angestellt, aber durch zufällige Umstände bisher nicht veröffentlicht. Einige der wichtigeren derselben habe ich jedoch neuerdings mit einer geringen Abänderung des Apparates wiederholt. Die Lösungen wurden in einem so verdünnten Zustand angewandt,

1) *Transact. of the R. Irish Acad., Vol. XIX, p.* 240.

dafs die entwickelte Wärme niemals über 3°,5 C. stieg. Es wurde eine Normallösung von Schwefelsäure bereitet und sorgfältig analysirt durch Fällung eines gegebenen Gewichts derselben mit einem löslichen Baryumsalz und Wägung des schwefelsauren Baryts. Die Stärke der alkalischen Lösungen wurde sorgfältig mittelst dieser Normalsäure ajustirt. Bei allen Versuchen wurde dieselbe Lösung von jedem Alkali angewandt und die bei jedem Versuch angewandte Menge durch sorgfältige Wägung bestimmt. Die saure Lösung war von solcher Stärke, dafs, nach Vermischung mit dem Alkali, ein Ueberschufs von zwei bis drei Procent an Säure zugegen war. Die alkalische Lösung befand sich in einem leichten Glasgefäfs, in welchem ein grofser die Säure enthaltender Platintiegel, sorgfältig schwamm. Indem man die saure Lösung in dem Platintiegel mittelst eines leichten Rührers in rasche Rotation versetzte, wurde bald zwischen den beiden Flüssigkeiten ein vollkommnes Temperaturgleichgewicht hergestellt. Die anfängliche Temperatur der Lösungen war gewöhnlich etwa 1°,5 niedriger als die der Luft, und die Endtemperatur der Mischung etwa 1°,5 höher als sie. Die Berichtigungen wegen der erwärmenden und abkühlenden Wirkung des umgebenden Mittels wurden mit grofser Sorgfalt bestimmt. Der mechanische Procefs des Zusetzens der Säure zu der alkalischen Lösung erzeugte keine Temperaturveränderung, und da die bei der Verbindung entwickelte Wärme die Flüssigkeit fast augenblicklich auf die Maximaltemperatur erhob, so war die ganze Berichtigung nur für das Abkühlen erforderlich. Die erste Temperatur wurde eine Minute nach dem Zusatz der Säure zu der alkalischen Lösung abgelesen und während der ganzen Zeit die Mischung umgerührt. Bedeutet δ die Berichtigung und ε den Ueberschufs der Temperatur über die der Luft in Centigraden, so wird δ gegeben seyn durch den folgenden Ausdruck

$$\delta = \varepsilon \times 0^\circ{,}012.$$

Als Beweis der Genauigkeit der bei dieser Untersuchung befolgten Mischungsmethode will ich erwähnen, dafs als ich,

um zu erfahren, ob die zu diesen Untersuchungen angewandten verdünnten Säuren bei ihrer Vermischung mit Wasser eine Temperaturveränderung hervorbringen, den Versuch mit Salpetersäure nach der eben beschriebenen Methode machte, indem ich Wasser statt der alkalischen Lösung nahm, dabei unerwartet ein Sinken von 0°,01 beobachtete. Als ich die Umstände der Beobachtung so veränderte, dafs ein gröfserer Effect erzielt werden mufste, wurde nicht nur ermittelt, dafs wirklich eine Abnahme der Temperatur stattfand, sondern auch, dafs der Betrag derselben annähernd richtig war. Als Chlorwasserstoffsäure von aequivalenter Stärke in demselben Maafse verdünnt wurde, fand eine Temperatur-Erhöhung von 0°,05 statt.

Die Genauigkeit von Versuchen dieser Art, wobei der ganze thermometrische Effect nur 2 bis 3 Grad beträgt, hängt gröfstentheils von dem angewandten Thermometer ab. Wenn die Angaben desselben nicht in jedem Theil der Scale vollkommen zuverlässig sind, ist die Arbeit des Forschers nur eine trügerische. Ich habe daher auf diesen wichtigen Punkt alle mögliche Sorgfalt verwandt. Der Stiel des Thermometers war sorgfältig calibrirt und getheilt nach einer willkührlichen Scale mittelst einer zu diesem Zweck construirten Theilmaschine, welche mit einer kurzen, sehr genauen Schraube von Troughton und Simms versehen war. Die fein auf das Glas geätzten Theilstriche entsprachen etwa 0°,05 C. und die Ablesungen konnten mit Sicherheit bis auf weniger als 0°,01 gemacht werden. Der Nullpunkt der Scale wurde von Zeit zu Zeit in gewöhnlicher Weise bestimmt, und ein zweiter, etwa bei 30° C. liegender Punkt durch Vergleich mit vier anderen, ähnlich construirten Thermometern festgesetzt, deren Scalen sich vom Frost- bis zum Siedepunkt erstreckten. Die Ablesungen dieser vier Thermometer, auf Grade reducirt, wichen innerhalb der Gränzen, in denen sie abgelesen werden konnten, selten um mehr als 0°,02 von einander ab. Der Behälter des zu diesen Versuchen benutzten Thermometers war 75^{mm} lang und nahm, bei Eintauchung in die Flüssigkeit, fast die ganze Tiefe derselben ein.

Da hinsichtlich des thermischen Aequivalents von Glasgefäfsen immer eine gewisse Unsicherheit vorhanden ist, so machte ich zwei Reihen vergleichender Versuche, einen mit einem dick gefirnifsten Kupfergefäfs und den anderen mit einem Platingefäfs. Das mittlere Resultat dieser Versuche stimmte fast genau mit dem Resultat, welches bei Anwendung des Glasgefäfses erhalten wurde.

Das Gewicht des Glasgefäfses, welches die alkalische Lösung enthielt, betrug 58 Grm. und entsprach thermisch 1,14 Grm. der gebildeten Lösungen. Das thermische Aequivalent des Thermometerbehälters und des Rührers betrug 0°,9 Grm. Die alkalische Lösung wog 160 Grm. und enthielt das Aequivalent von 1,738 Grm. Schwefelsäure. Die saure Lösung wog 42,5 Grm. Folglich war der gesammte thermische Werth des Apparats, ausgedrückt in Werthen der Lösung:

Lösung	202,5
Glasgefäfs	11,4
Thermometer und Rührer	0,9
	214,8 Grm.

Zu den directen Ablesungen des Quecksilbers im Stiel des Thermometers wurde eine (additive) Correction angebracht. Die Resultate sind bis Tausendstel eines Grades angegeben, aber diese scheinbare Genauigkeit rührt her von der Reduction der Angaben der willkührlichen Scale auf Grade.

Die folgende Tafel giebt die mittleren Resultate der neuen Versuche, wobei die Säuren nach ihrer thermischen Wirkung geordnet sind:

	Kali	Natron	Ammoniak
Schwefelsäure	3°,378	3°,353	2°,976
Oxalsäure	3 ,058	3 ,040	2 ,648
Chlorwasserstoffsäure	3 ,021	2 ,982	2 ,623
Salpetersäure	2 ,993	2 ,939	2 ,566
Essigsäure	2 ,852	2 ,832	2 ,492
Weinsäure	2 ,732	2 ,710	2 ,376.

Interessant ist es, zu beobachten, wie genau die drei Verticalkolumnen relativ mit einander übereinstimmen. Die Säuren folgen in derselben Ordnung unter jeder Basis, und selbst die Unterschiede der Wärmemenge, die von einigen Säuren bei Verbindung mit verschiedenen Basen entwickelt wird, kommen einander in manchen Fällen sehr nahe. Die Wärme z. B., die bei Verbindung von Schwefelsäure mit Kali frei wird, übertrifft die bei Verbindung der Oxalsäure mit derselben Base entwickelte um $0^{\circ},320$; die entsprechenden Unterschiede beim Natron und Ammoniak sind $0^{\circ},313$ und $0^{\circ},328$. Vergleichen wir in ähnlicher Weise die Unterschiede der durch Essig- und Weinsäure entwickelten Wärme, so treffen wir die Zahlen $0^{\circ},120$, $0^{\circ},122$ und $0^{\circ},116$. Selbst bei der Oxal-, Chlorwasserstoff- und Salpetersäure, welche so nahe dieselbe Wärmemenge entwickeln, beobachtet man dieselbe Ordnung bei den drei Basen. Besonders ist zu bemerken, dafs die Oxalsäure $0^{\circ},022$ bis $0^{\circ},058$ mehr Wärme bei Verbindung mit diesen Basen entwickelt als die Chlorwasserstoffsäure, und $0^{\circ},065$ bis $0^{\circ},111$ mehr als die Salpetersäure. Der Schlufs der HH. Favre und Silbermann, dafs die organischen Säuren (Oxal-, Ameisen-, Essigsäure usw.) merklich weniger Wärme entwickeln als die Mineralsäuren, ist also vollständig widerlegt; und die anfänglichen, in meiner Arbeit von 1841 angegebenen Resultate, denen gemäfs die Oxalsäure wenigstens ebenso viel Wärme entwickelt als die Salpeter-, Phosphor-, Arsen-, Chlorwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Bor- und andere Mineralsäuren (mit Ausnahme der Schwefelsäure), sind vollkommen bestätigt. Wein-, Citron- und Bernsteinsäure entwickeln freilich (wie in derselben Arbeit gezeigt ist) etwa $\frac{1}{14}$ weniger Wärme als im Durchschnitt die übrigen Säuren, aber Essig- und Ameisensäure liegen kaum $\frac{1}{30}$ unter dem Mittel, und Oxalsäure ist immer etwas über demselben. Diese Resultate sind in ihren Hauptzügen vollständig bestätigt durch die im gegenwärtigen Aufsatz beschriebenen Versuche, welche mit einem vollkommeneren Apparat und einem genaueren Thermometer angestellt wurden, als mir bei meinen

früheren Untersuchungen zu Gebote stand. Ein Blick auf denselben Aufsatz wird zeigen, dafs, während Säuren, die soweit von einander abweichen, wie Oxal-, Phosphor-, Arsen-, Salpeter-, Chlorwasserstoff- und Borsäure, kaum einen wahrnehmbaren Unterschied in den von ihnen bei Verbindung mit Basen entwickelten Wärmemengen darbieten, und von den anderen untersuchten Säuren die Schwefelsäure (wahrscheinlich auch die schweflige Säure) eine grofse Abweichung von etwa $\frac{1}{8}$ über dem Mittel, und die Weinsäure eine Abweichung von $\frac{1}{30}$ unter demselben zeigt, die Basen dagegen (und die späteren Untersuchungen von Favre und Silbermann haben diefs bestätigt) in ihrer thermischen Kraft gänzlich von einander abweichen. So geben Aequivalente von Magnesium- und Silberoxyd bei ihrer Verbindung mit Salpetersäure eine Wärme-Entwicklung von resp. $4^{0},1$ und $1^{0},8$, so dafs also das erstere Oxyd eine 2,3 mal gröfsere Wärmekraft hat als das letztere. Und doch, wie wohl bekannt ist, sättigen beide Basen die Säure vollständig; die daraus entstehenden Lösungen sind sogar neutral gegen Probepapiere. Aus diesen Gründen habe ich durchaus keinen Zweifel, dafs das erste der von mir 1841 aufgestellten Gesetze der Ausdruck eines wahren physischen Gesetzes ist, und dafs die bei Gegenwart von Wasser durch Verbindung von Säuren und Basen entwickelte Wärme von der Base und nicht von der Säure bedingt wird. Freilich können bei dieser wie bei ähnlichen physikalischen Untersuchungen die experimentellen Resultate nicht frei von complicirenden und störenden Einflüssen erhalten werden. Dasselbe gilt von dem experimentellen Beweis des grofsen von Dulong und Petit entdeckten Gesetzes des Zusammenhanges der specifischen Wärmen mit den Atomgewichten der elementaren Körper, sowie von den merkwürdigen, durch Kopp entdeckten Relationen zwischen der Zusammensetzung und dem Siedpunkt vieler organischen Flüssigkeiten. Ein Beispiel von diesen störenden Einflüssen haben wir auch schon in der Thatsache gesehen, dafs bei Vermischung mit Wasser die Salpetersäure ein geringes Sinken, die Chlorwasser-

stoffsäure ein Steigen der Temperatur zeigt, und die Verschiedenheiten der specifischen Wärme der Lösungen müssen die Resultate in geringem Maafse modificiren. Allein, was die Ursache der höheren thermischen Kraft der Schwefelsäure sey, habe ich nicht zu entdecken vermocht, und künftige Untersuchungen müssen entscheiden, ob sie in irgend einer Störung liege oder (was weniger wahrscheinlich ist) in einer ausnahmsweisen höheren Wärmkraft dieser Säure. Eine Bedingung ist jedoch wesentlich oder das Gesetz ist nicht gültig. Säure und Basen müssen, wenn sie zusammengebracht werden, fähig seyn, eine stabile Verbindung zu bilden. In dem oft erwähnten Aufsatz, zeigte ich, dafs Cyanwasserstoffsäure und Kali, welche diese Bedingung nicht erfüllen, bei ihrer Vermischung auch nicht die normale Wärmemenge entwickeln. Dieselbe Bemerkung gilt ohne Zweifel von vielen Metalloxyden, welche instabile Verbindungen mit den Basen bilden und sie unvollständig neutralisiren.

Die experimentellen Beweise der übrigen Gesetze, selbst die des vierten, dessen Richtigkeit von den HH. Favre und Silbermann zugegeben wird, sind auch nur approximativ und hier stofsen wir auf eigenthümliche und unerwartete Resultate. Wie Hefs vor langer Zeit gezeigt, erfolgt bei Verwandlung des neutralen schwefelsauren Kalis in das saure ein geringes Sinken der Temperatur, und ich fand, wie man es in der That aus ihrer alkalischen Reaction erwarten konnte, dafs bei Verwandlung der gewöhnlichen Phosphate und Arseniate in saure Salze eine Wärme-Entwicklung stattfindet, welche etwa ein Siebentel der bei Bildung der Salze selbst entwickelten beträgt. In anderen Fällen findet man, auf den ersten Blick überraschend und scheinbar anomal, die Resultate streng in Uebereinstimmung mit den allgemeinen, bereits angegebenen Principien. Bei der Bildung von Doppelsalzen findet keine Wärme-Entwicklung statt, — ein Satz, den ich 1841 aufstellte und den man vielleicht als ein besonderes Gesetz betrachten könnte, obwohl er *implicite* im Gesetz II enthalten ist.

Ferner, wenn Phosphor- oder Arsensäure in kleinen Portionen zu einer Lösung von Kali hinzugesetzt wird, bis sich ein basisches Salz gebildet hat, entspricht die bei jedem Zusatz entwickelte Wärme dem Betrage der zugesetzten Säure; allein, nachdem dieser Punkt erreicht worden ist, folgt die Wärme-Entwicklung einem anderen Gesetze. Pyrophosphorsäure anderseits verhält sich, wenn sie in successiven Portionen zu Lösungen von Kali und Natron hinzugefügt wird, wie die Salpetersäure und die meisten übrigen Säuren; gleiche Zusätze von Säuren entwickeln gleiche Incremente von Wärme, bis das pyrophosphorsaure Kali oder Natron gebildet ist [1]).

Anhang.

In den folgenden Tafeln habe ich die in dieser Mittheilung beschriebenen Resultate und die von 1841 in einer Form gegeben, welche erlaubt, sie mit einander und mit denen der HH. Favre und Silbermann zu vergleichen. Ich habe auch einige der neuerlich von Hrn. Thomsen in Kopenhagen gemachten Bestimmungen hinzugefügt [2]). Man wird sehen, dafs die älteren Versuche von 1841 im Ganzen sehr gut mit den jetzt der Gesellschaft mitgetheilten übereinstimmen. Nach dem kleinen Maafstabe, in welchem sie ausgeführt wurden (das ganze Gewicht der Lösungen nach der Vermischung betrug weniger als 30 Grm.), nach der unvollkommenen Form des Apparats und der Unsicherheit der thermometrischen Angaben, bin ich wirklich erstaunt, sie der Wahrheit so nahekommend zu finden. Die Resultate der HH. Favre und Silbermann zeigen nicht die Genauigkeit, welche man von dem hohen Rufe dieser Experimentatoren, und von der Genauigkeit anderer Theile ihrer grofsen Arbeit erwarten sollte. Das von ihnen ange-

1) *Transact. of the R. Irish Acad. Vol. XIX, p.* 245 *bis* 248. Die Beobachtungen von Graham bestätigen den Satz, dafs bei der Bildung eines Doppelsalzes keine Wärme entwickelt wird. (*Mém. of the Chemical Soc. Vol. I, p.* 83.)

2) Pogg. Ann. Bd. 138, S. 78.

wandte Quecksilbercalorimeter scheint wenig zu diesem Zweck geeignet zu seyn; allein, wenn ich auch von dessen Unvollkommenheiten absehe, bin ich doch in Verlegenheit, die groben Irrthümer zu erklären, in welche sie verfallen sind. Hrn. Thomsen's Versuche sind offenbar mit Sorgfalt angestellt, und relativ stimmen seine Resultate mit den meinigen, allein die von ihm gefundene absolute Wärmemenge fällt unter die meinige. In der That ist es auch leichter relativ richtige Resultate zu erhalten als absolut richtige. Die in diesem Aufsatz gegebenen Zahlen werden, glaube ich, *relativ* selten mehr als um $\frac{1}{200}$ von der Wahrheit abweichen, allein sie mögen späterhin hinsichtlich ihres *absoluten* Werthes eine kleine Berichtigung erfordern. Diese Berichtigung kann jedoch kaum mehr als $\frac{1}{50}$ des ganzen Werthes betragen, und ich zweifle wenig, dafs z. B. die Zahl, welche Hr. Thomsen als Ausdruck für die bei Verbindung des Natrons mit Salpetersäure entwickelte Wärme gegeben hat, eben soweit unter der wahren Zahl liegt als die von Hrn. Favre und Silbermann gegebene darüber.

Tafel I. — Kali.

Säure	Andrews 1841	Favre und Silbermann	Andrews 1870
Schwefelsäure	16330	16083	16701
Salpetersäure	15076	15510	14800
Hydrochlorsäure	14634	15656	14940
Oxalsäure	14771	14156	15124
Essigsäure	14257	13973	13805
Weinsäure	13612	13425	13508

Tafel II. — Natron.

Säure	Andrews 1841	Favre und Silbermann	Andrews 1870	Thomsen
Schwefelsäure	16483	15810	16580	15689
Salpetersäure	14288	15283	14480	13617
Hydrochlorsäure	14926	15128	14744	13740
Oxalsäure	14796	13752	15032	
Essigsäure	14046	13600	14000	
Weinsäure	13135	13651	13400	

Tafel III. — Ammoniak.

Säure	Andrews 1841	Favre und Silbermann	Andrews 1870
Schwefelsäure	14135	14690	14710
Salpetersäure	12440	13676	12683
Hydrochlorsäure	12440	13536	12964
Oxalsäure	12684		13038
Essigsäure	12195	12649	12316
Weinsäure	11400		11744.

VII. *Bericht über eine neue Thermosäule von grofser Wirksamkeit; mitgetheilt von Prof. Dr. A. von Waltenhofen in Prag.*

Die Unbequemlichkeiten, welche mit der Handhabung hydroelektrischer Batterien verbunden sind, haben längst den Wunsch rege gemacht, dieselben durch thermoelektrische Säulen zu ersetzen. — Bei der verhältnifsmäfsig geringen elektromotorischen Kraft, welche bei thermoelektrischen Erregungen zu Tage tritt, würde allerdings eine sehr grofse Anzahl von Thermoelementen erforderlich seyn, um für eine vielelementige hydroelektrische Batterie Ersatz zu leisten. — Aber selbst die Versuche diesen Ersatz in kleinerem Maafsstabe zu bewerkstelligen und Thermosäulen zu construiren, welche wenigstens bei Versuchen im Kleinen, namentlich bei vielen Vorlesungs-Experimenten, eine geringe Anzahl galvanischer Ketten zu ersetzen im Stande wären, haben bisher nicht zu dem erwünschten Ziele geführt.

Ein bedeutender Fortschritt in dieser Richtung ist zwar durch die Erfindung der Marcus'schen Thermosäule (1864) geschehen.

In der That hat diese aus sehr wirksamen und starke Erhitzung vertragenden Legirungen zusammengesetzte Säule das bis dahin von Thermosäulen Geleistete weit übertroffen; es zeigte sich aber leider sehr bald, dafs sie dessen ungeachtet den Anfangs gehegten Erwartungen nicht entsprechen kann, und zwar aus folgenden Gründen.

Für's Erste bedingt die aufserordentliche Zerbrechlichkeit der elektropositiven (in allen Beschreibungen irrthümlich als »negativ« bezeichneten) Legirung [1]) eine sehr geringe Dauerhaftigkeit und Transportfähigkeit der Säule und für's Zweite habe ich die (wie ich höre auch von anderen Physikern bestätigt gefundene) Wahrnehmung gemacht, dafs deren Brauchbarkeit, in Folge einer fortwährenden (auf eine moleculare Veränderung hindeutenden) Zunahme des inneren Widerstandes mit der Zeit immer abnimmt [2]).

Desto erfreulicher ist es mir von einer Thermosäule berichten zu können, welche nicht nur an Wirksamkeit die Marcus'sche Säule noch weit übertrifft, sondern auch gröfsere Dauerhaftigkeit verspricht und dabei überdiefs weniger kostspielig ist. Weitere Vorzüge der neuen Säule bestehen darin, dafs dieselbe nach Belieben auch ohne nasse Kühlung — nämlich mit einer sogenannten Luftkühlung — eingerichtet ist, was deren Handhabung viel bequemer und weniger umständlich macht; — und dafs die Kleinheit der Elemente bei gleicher Zahl ein viel kleineres Volumen und Gewicht bedingt.

Der Erfinder, Hr. Franz Noë in Wien, dessen thermoelektrische Versuche ich seit einer Reihe von Jahren zu

1) Erhitzt man die Contactstelle der Legirung eines Elementes, so geht der Strom von dem Alpacca (Argentan) durch die erhitzte Berührungsstelle zur spröden (aus Antimon und Zink bestehenden) Legirung. Letztere verhält sich daher bezüglich der Stromrichtung zur ersteren wie Antimon zu Wismuth und mufs daher nach dem üblichen Sprachgebrauche *positiv* genannt werden.

2) Ich habe bei einer 50 elementigen Thermosäule dieser Art im Laufe der Zeit eine Widerstandszunahme von 1,1 bis 5,7 Siemens-Einheiten beobachtet, während die elektromotorische Kraft ebenfalls eine, jedoch kaum merkliche, Zunahme zeigte.

verfolgen Gelegenheit hatte, hat mir sowohl einzelne Elemente als auch eine aus 72 Elementen bestehende, für Gasheizung und Luftkühlung eingerichtete Säule, deren Wirkungen weiter unten erörtert werden sollen, nebst nachstehender Beschreibung übersendet.

Das Element (Fig. 8 Taf. I) ist aus zwei Metall-Legirungen gebildet, von denen die als negatives Metall dienende dem Neusilber ähnlich und in Drahtform ausgezogen, die positive durch Guſs hergestellt und sehr spröde ist.

Der Schmelzpunkt der letzteren liegt etwas tiefer als jener des Antimon.

Der Kürze wegen werden für beide Metalle die Zeichen + *M* und — *M* gewählt.

Die Form des + *M* ist ebenfalls die cylindrische und liegt die Längenaxe beider *M* in einer Geraden.

Da das + *M* ein so schlechter Wärmeleiter ist, daſs es an der von einer Stichflamme getroffenen Stelle alsbald in Fluſs geräth, ist an dem Elemente die Einrichtung getroffen, daſs die Heizflamme nicht directe auf die Contactstelle, sondern auf einen kurzen hohlen Kupfercylinder (*H*) wirke, welcher über — *M* hart an + *M* geschoben ist. Durch diese Einrichtung ist zugleich dem Durchbrennen des — *M* vorgebeugt und wird auch das zur Erzielung des günstigsten Effectes nothwendige gleichmäſsige Fortschreiten der Wärme von der Heizstelle in beiderseits axialer Richtung vermittelt.

Der genaue Contact beider *M*, auch bei der stärksten Erhitzung, ist dadurch gesichert, daſs das zu einem Knopfe verdickte Ende des — *M* sich im Innern des + *M* eingeschmolzen befindet.

Die Querschnitte beider *M* sind so bemessen, daſs selbst bei der bis zur hellen Gluth getriebenen Erhitzung des *H* ein Abschmelzen des + *M* nicht eintreten kann [1]).

1) Nach der neuesten Construction ist an jedem Elemente ein über das negative Stäbchen aufgeschobenes durchbohrtes Glimmerplättchen (*GG* in Fig. 9 Taf. I) zwischen dem Heizkolben und dem positiveu Stäbchen angebracht. Auf diese Art befindet sich die Feuerlinie zwischen zwei

Um die Elemente in bequemer und zweckentsprechender Weise zu einer Säule zusammensetzen zu können, ist an denselben noch folgende Einrichtung getroffen.

An der Basis des $+M$ ist ein kupfernes Blöckchen (A), an dem freien Ende des $-M$ aber ein federnder Metallbügel (BC) angelöthet, welch letzterer die Bestimmung hat, der Ausdehnung und Zusammenziehung des Elementes in den verschiedenen Temperaturen denjenigen Spielraum zu gewähren, welcher nöthig ist, um die bei der Sprödigkeit des $+M$ sonst mögliche Sprengung des Zusammenhanges an der Contactstelle hintanzuhalten. Die Fig. 8 Taf. I verdeutlicht die Art der Aufstellung des Elementes in der Säule. Das Kupferblöckchen A und das Bügelende C sind nämlich auf den Enden zweier einander gegenüber stehenden Streifen dicken Kupferbleches (K) aufgelöthet, welche die aus dem Elemente aufgenommene Wärme entweder in ein Gefäfs mit Kühlwasser ableiten oder sie an die Luft abgeben können.

In dem letzteren Falle sind, um eine hinreichend grofse Oberfläche zu erzielen, an die dicken Kupferstreifen K noch breite Streifen dünnen Kupferbleches (K') angelöthet; diese letzteren sind winkelförmig nach auswärts gebogen, um an Raum für die gedrängtere Anordnung der Säulenbestandtheile zu sparen.

An der Säule sind die Wärmeableiter K auf einem isolirenden Gestelle in zwei einander gegenüberstehenden Reihen so befestigt, dafs bei dem Auflöthen der Elemente die mittelsten Querschnitte der Heizcylinder (H) in eine lothrechte Ebene zu liegen kommen. (Siehe das Schema Fig. 9 Taf. I.) Die Heizung geschieht durch eine gemeinschaftliche Lampe mit gerader Feuerlinie.

Als Heizmaterial kann entweder Spiritus oder Leuchtgas angewendet werden.

Reihen von Glimmerplättchen, welche nicht nur den Stäbchen der positiven Legirung zum Schutze dienen, sondern auch, indem sie eine Art Zug-Canal bilden, eine gleichförmigere und intensivere Wirkung der Flämmchen herbeiführen. W.

Die Spirituslampe (Fig. 10, Taf. I) hat folgende Einrichtung:

In der Mitte eines weiten Kühlwasser enthaltenden Blechgefäfses (*G*) befindet sich ein enges spaltförmiges Gefäfs (*B*), welches als Brenner dient und den aus mehreren Bogen Fliefspapier bestehenden Docht enthält. In diesen Brenner gelangt der Spiritus durch das Communicationsrohr (*C*) aus dem aufserhalb des Kühlgefäfses angebrachten Reservoir (*D*), worin der Spiritus mittelst der Niveau-Flasche (*E*) auf gleichem Stande erhalten wird. Da der Brenner bis nahe an den oberen Rand überall von Kühlwasser umspült ist, bleibt die Erhitzung der Wände des Brenners auf ein bestimmtes Maafs beschränkt, und ist daher auch die Gröfse der Spiritusflamme eine constante, wofern nur die Temperatur des Kühlwassers nicht erheblich steigt. Die Gleichmäfsigkeit der Kühlung wird selbstverständlich am zweckmäfsigsten durch *Eisstücke* erzielt, es kann diefs aber auch durch einen Strom kühlen Wassers erreicht werden. Für diesen Fall ist durch Anbringung einer Abflufsrinne an dem obersten Rande des Kühlgefäfses *G* vorgedacht. Wird das zuströmende Wasser (mittelst eines Trichters) auf den Boden des Kühlgefäfses geleitet, so ist das an der Oberfläche gesammelte warme Wasser genöthigt durch jene Rinne abzufliefsen.

Bei den für Spiritus-Heizung eingerichteten Säulen tauchen auch die kupfernen Wärmeableiter in das Kühlgefäfs *G*. Diese Ableiter sind nämlich auf der unteren Fläche eines steifen hölzernen Rahmens befestigt und nach abwärts gebogen. Der Rahmen steht nicht in unzertrennlicher Verbindung mit der Lampe, sondern wird von vier in den Ecken angebrachten Füfsen getragen, so dafs die Säule ein für sich bestehendes Ganzes bildet und mit aller Bequemlichkeit in das Kühlgefäfs gestellt oder aus demselben gehoben werden kann. (Die in das Kühlwasser tauchenden Enden der Wärmeableiter sind mit Firnifs überzogen, um Nebenschliefsungen des Stromes durch das Kühlwasser hintanzuhalten.) Figur 11 Taf. I versinnlicht den Querschnitt

einer Säule mit Spiritusheizung. *G* bedeutet das Kühlgefäfs, die punktirte Linie *WW* das Niveau des Kühlwassers, *B* den Brenner, *R* die Querschnitte der Langseiten des Rahmens, *FF* die Stellfüfse, $+M$ $-M$ das Element, *KK* die Wärmeableiter.

Die Gaslampe (Fig. 12, Taf. I) beruht auf dem Principe der vorgängigen Mischung des Leuchtgases mit atmosphärischer Luft und hat folgende Einrichtung.

Aus dem Firste eines dachförmigen unten offenen Blechmantels *A* ragt eine Reihe senkrecht stehender Messingröhrchen hervor. Die Anzahl und Stellung der Röhrchen entspricht jener der Elemente. Im Innern des Blechmantels, gerade unter der Röhrchenreihe, liegt das Gasrohr (*C*), welches an den der Axe eines jeden Röhrchens entsprechenden Stellen je eine Ausströmungsöffnung enthält. Jedes Röhrchen wird somit für sich abgesondert gespeist und stellt eine Art Bunsen-Brenner dar. Die Lampe ist auf einem tragbaren Brettchen (*B*) befestigt, in dessen Ecken Stellschrauben behufs beliebiger Hebung und Senkung der Lampe angebracht sind.

Die zur Heizung mit Leuchtgas bestimmten Säulen (Fig. 13 Taf. I) sind auf die früher schon beschriebene *Luftkühlung* eingerichtet. Bei denselben besteht das Gestell wesentlich aus einem als Grundplatte dienenden steifen Brette (*B*), in welchem der Länge nach zwei parallel und senkrecht stehende Brettchen (*C*) eingefalzt sind. Diese beiden Wände sind an den Enden durch starke in die Grundplatte eingezapfte und überdiefs an der oberen Kante paarweise durch eiserne Spangen (*E*) verbundene Streben (*D*) gestützt. Die Wärmeableiter (*K*) sind in ihrem horizontalen Theile auf der oberen Kante der bezeichneten senkrechten Wände (*C*) und mit dem Ende ihres abwärts gerichteten Theiles an die Seitenkanten der Grundplatte festgenagelt, woraus eine weitere ausgiebige Versteifung des Gestelles resultirt. *L* deutet die Stellung der Lampe an. Bei dem Anfassen der Säule dienen die Spangen (*E*) als Handhaben.

Die gröfseren Säulen besitzen eine pachytropische Einrichtung (Fig. 14 Taf. I), mittelst welcher die Elemente zu 1, 2 und 4 combinirt werden können und die in Folgendem besteht. Die Elemente sind auf dem gemeinschaftlichen Gestelle in vier gleichzählige Serien so abgetheilt, dafs jede derselben für sich eine kleinere Säule bildet; jede der hiermit gegebenen acht Pole ist leitend mit einer aus federndem Kupferdraht gebildeten Klemme verbunden; die beiden äufsersten Pole überdiefs auch mit den Säulenpolen.

Die Verbindung der Klemmen unter einander geschieht jeweilig mittelst kupferner Bügel, deren Zinken in die Klemmen eingezwängt werden.

Bezeichnet man die Klemmen mit den Zahlen 1 bis 8, von denen die geraden die + Pole, die ungeraden die — Pole angeben, so müssen

für die Combination zu 1 die Klemmen (2, 3), (4, 5), (6, 7)
» » » » 2 » » (1, 3), (2, 4, 5, 7), (6, 8)
» » » » 4 » » (1, 3, 5, 7), (2, 4, 6, 8)

leitend verbunden werden.

Damit diefs leicht geschehen könne, sind die Klemmen in einer geraden Zeile an einer Holzleiste (*B*) so befestigt, dafs die Zinken gleich gerichtet sind und auf diese Art eine Art Kamm mit 16 paarweise convergirenden Zähnen gebildet wird.

Die zur Verbindung der Klemmen nach dem angegebenen Zahlen-Schema erforderlichen Bügel sind — für jede der drei Combinationsweisen abgesondert — in einer Holzleiste (*A*, *B*, *C*) so eingefügt, dafs die herausragenden Zinken ebenfalls in einer Reihe stehen und auf diese Art ein Kamm entsteht, dessen Zähne in die Klemmenreihe passen. Durch diese Anordnung ist es ermöglicht, die für jede der drei Combinationsweisen nöthigen Bügel allemal mit Einem Griffe in die Klemmen einzuschalten.

Der Bequemlichkeit wegen sind übrigens diese drei Verbindungsleisten (*A*, *B*, *C*) zu einem einzigen Körper verbunden, welcher in seiner äufseren Form ein dreiseitiges, an den Längenkanten mit je acht normal stehenden Stiften

besetztes Prisma darstellt. (In der für die Combination zu 1 bestimmten Stiften-Reihe steht der 1te und 8te blind und sind beide nur darum vorhanden, um die richtige Einschaltung der übrigen sechs Stifte zu leiten). Fig. 15, Taf. I giebt eine perspektivische Ansicht eines solchen »Schlüssels«.

In Fig. 13 ist durch *P* die Stellung des Pachytropes an der Säule angedeutet.

Soweit die Beschreibung des Erfinders. — Zur Erprobung der Wirksamkeit der Säule habe ich zunächst einzelne Elemente in Bezug auf elektromotorische Kraft und Widerstand untersucht.

Sechs Messungen an fünf verschiedenen Elementen nach der Ohm'schen Methode mittelst einer Siemens'schen Tangentenbussole ausgeführt, gaben für die elektromotorische Kraft e eines Elementes Zahlenwerthe von $e = 1{,}24$ bis $e = 1{,}36$, welcher letztere Werth durch Erhitzen des Heizkolbens bis zum hellrothen Glühen erreicht wurde, wobei zugleich ein Ausschmelzen kleiner Metallperlen an der Fuge zwischen dem positiven Metall und dem Heizkolben eintrat, während bei den anderen Versuchen nur ein kaum bemerkbares schwaches Glühen (theils mit, theils ohne Austreten von Metallperlen) stattfand. Diese Zahlen beziehen sich auf die Jacobi-Siemens'schen Einheiten, nach welchen ich die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes $D = 12$ gefunden habe. Hieraus ergiebt sich, dafs 9 bis 10 (im Mittel 9,23) Noë'sche Elemente die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen ersetzen, während hierzu von den Marcus'schen Elementen nach Stefan[1]) 18 erforderlich sind, wenn man die stärkste zulässige Erhitzung (bis zum Ausschmelzen von Metallperlen) anwendet. Allerdings kann man bei einer vielelementigen Säule nicht darauf rechnen, jedes Element auf seine volle elektromotorische Kraft $e = 1{,}3$ zu erhitzen, wenn man nicht eine stellenweise Ueberhitzung riskiren will. Dafs man aber

1) Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Bd. 51, Abtheilung 2, S. 261 und S. 281.

auch bei normaler Heizung einer *vielelementigen* Säule auf die elektromotorische Kraft 1 per Element rechnen kann, was im Vergleiche mit der Marcus-Säule, welche unter gleichen Umständen nach meinen Versuchen auch nur höchstens $\frac{1}{20}$ Daniell per Element liefert, noch immer einen Gewinn von wenigstens 66 Proc. an elektromotorischer Kraft bei gleicher Elementezahl ergiebt, haben meine nachstehenden Versuche aufser Zweifel gestellt.

Die untersuchte Säule besteht aus 72 Elementen, welche in vier Gruppen von je 18 Elementen getheilt sind und mittelst des oben beschriebenen Pachytropes so verbunden werden können, dafs folgende Combinationen entstehen:

I vier *einfache* Gruppen
II zwei *doppelte* Gruppen
IV eine *vierfache* Gruppe.

Diese Säule gab an einer Siemens'schen Tangentenbussole, deren Reductionsfactor für chemisches Maafs am Beobachtungsorte = 40 war, die in nachstehender Tabelle verzeichneten Ablenkungen bei den angegebenen Schliefsungswiderständen, woraus sich für die drei Combinationen I, II und IV die entsprechenden elektromotorischen Kräfte und Widerstände der Säule ergeben.

Combination	Schliefsungs-Widerstand	Ablenkung	Elektromotorische Kraft der Säule	Widerstand der Säule
I	1,054 6,054	19° 51′ 10° 12′	71,74	3,91
II	1,054 6,054	24° 9′ 7° 21′	36,22	0,96
IV	1,054 6,054	19° 14′ 4° 5′	17,95	0,23

Hieraus ist ersichtlich, dafs in jeder Combination die elektromotorische Kraft = 1 per Element wirksam war.

Was den Widerstand eines einzelnen Elementes betrifft,

so ergiebt sich derselbe aus allen drei Versuchsreihen übereinstimmend $u = 0{,}05$ [1]), nämlich

aus I mittelst der Gleichung $72u = 3{,}91$
» II » » » $\frac{36}{2}u = 0{,}96$
» IV » » » $\frac{18}{4}u = 0{,}23$

Diese Daten ermöglichen die Berechnung des Effectes der Thermosäule oder einzelner Elemente für jeden Fall nach Maafsgabe des dabei einzuschaltenden äufseren Widerstandes.

Eine Angabe, wie viele galvanische Elemente von bestimmter Gattung durch eine solche Thermosäule von bestimmter Elementezahl ersetzt werden, ist im Allgemeinen nicht möglich, weil die inneren Widerstände galvanischer Elemente zu verschieden sind.

Constante Kohlenzinkelemente mit concentrirter Salpetersäure und auf etwa $\frac{1}{10}$ verdünnter Schwefelsäure haben eine elektromotorische Kraft $= 20$ und bei sehr guter Beschaffenheit der Thonzellen auch einen verhältnifsmäfsig sehr geringen Widerstand, bei Elementen mittlerer Gröfse etwa 0,3 und auch darunter.

Ist der äufsere Widerstand grofs, so dafs es auf den Widerstand der Stromquelle nicht ankommt, so werden also circa 20 Noë'sche Elemente ein Bunsen'sches ersetzen; — zeigt sich ein gleicher Effect nicht, so ist diefs nicht etwa einer geringeren elektromotorischen Kraft der Noë'schen Elemente, sondern lediglich dem Umstande zuzuschreiben, dafs bei kleinem äufseren Widerstande der innere Widerstand (der Stromquelle) nicht mehr gleichgiltig ist und daher — weil 20 Noë'sche Elemente einen gröfseren Widerstand haben als 1 Bunsen'sches — das letztere stärker wirken mufs. Dem läfst sich aber, wenn man eine gröfsere Säule hat, durch entsprechende Combination mittelst des Pachytropes abhelfen. Nimmt man z. B. bei einer 80 elementigen Noë'schen Säule Combination IV (zu einer vierfachen Gruppe von

1) Genauer 0,054 bis 0,052; Versuche mit einzelnen Elementen gaben 0,054, mit grofser Beständigkeit auch nach öfterem und längerem Gebrauche.

20 Elementen), deren Widerstand dann nur 0,25 seyn wird, so wird dieselbe auch bei sehr kleinem äufseren Widerstande die Wirkung eines Bunsen'schen Elementes übertreffen, und anderseits wird bei grofsem äufseren Widerstande Combination I angezeigt seyn und in diesem Falle eine Wirkung von vier Bunsen'schen Elementen ausüben.

Wollte man die elektromotorische Kraft auch nur eines einzigen Noë'schen Elementes durch eine gewöhnliche Wismuth - Antimon - Thermosäule (von 0° C. und 100° C. Löthstellen-Temperatur) ersetzen, so würden ungefähr 11 solche Elemente dazu erforderlich seyn, indem nach meinen Versuchen mit mehrelementigen Wismuth-Antimon-Thermosäulen bei obiger Temperaturdifferenz die durchschnittliche elektromotorische Kraft eines solchen Elementes selten über 0,09 hinausgeht [1]).

In der That kann man schon mit einem einzigen Noë'schen Elemente überraschende Effekte, z. B. mittelst eines geeigneten Inductionsapparates, dessen Unterbrecher (Blitzrad) man mit der Hand bewegt, bedeutende physiologische Wirkungen erzielen.

Meine 72 elementige Säule bringt mit Combination I sehr lebhafte Wasserzersetzung hervor, setzt mit Combination II Ruhmkorff'sche Apparate mittlerer Gröfse in Thätigkeit und erzeugt mit Combination IV (bei Anwendung von Spiralen aus dickem Drahte) sehr starke Elektromagnete.

Eine solche Säule gewährt daher die Bequemlichkeit — namentlich bei Vorlesungsversuchen — in vielen Fällen die galvanischen Elemente entbehrlich zu machen.

Zugleich ist die Noë'sche Thermosäule nicht nur viel

1) Eine andere directe Bestimmung dieser elektromotorischen Kraft nach einem absoluten Maafse liegt meines Wissens nicht vor; doch habe ich aus den Bestimmungen von Matthiessen und Wheatstone einerseits und aus jenen von Matthiessen und Pouillet anderseits — indem ich dabei die von J. Regnauld und Poggendorff beziehungsweise für das Wheatstone'sche und das Wollaston'sche Element angegebenen Verhältnisse zum Daniell'schen benutzte — die elektromotorische Kraft eines Wismuth-Antimon-Elementes gerechnet und dafür einerseits den Werth = 0,129 und anderseits = 0,108 gefunden.

wirksamer, sondern auch entschieden von gröfserer Dauerhaftigkeit als die Marcus'sche. Dafür spricht schon ihre bessere Transportfähigkeit in Folge der immerhin bedeutend geringeren Zerbrechlichkeit der dabei verwendeten positiven Legirung und anderseits der Umstand, dafs ich an derselben nach häufigem Gebrauche noch keine Wirkungsabnahme — wie bei der Marcus'schen — wahrgenommen habe.

Ein Versuch über den Gasbedarf meiner 72 elementigen Noë'schen Säule ergab bei voller Wirkung einen Verbrauch von vierzehn Kubikfufs per Stunde, was ungefähr der Consumtion von drei gewöhnlichen Strafsenflammen (zu je fünf Kubikfufs gerechnet) nahe kommt.

Hinsichtlich des Preises mufs ich nähere Angaben dem Erfinder (Wien, Fünfhaus, Tellgasse 12) überlassen. Wenn ich aber beispielsweise anführe, dafs meine mehrfach erwähnte Noë'sche Säule vierzig Gulden gekostet hat, so geht schon daraus hervor, dafs diese Thermosäulen nicht nur die wirksamsten, sondern auch die billigsten sind.

Nachschrift.

Nachdem der vorstehende Aufsatz bereits geschlossen war, habe ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt, dafs die neue Thermosäule, — bei entsprechender Einstellung und Regulirung der Feuerlinie — ohne Schaden eine stärkere Erhitzung verträgt, als diejenige war, bei welcher die in obiger Tabelle zusammengestellten mit den Combinationen I, II und IV erzielten Resultate gewonnen wurden. Ich erhielt auf diese Art beträchtlich höhere Werthe für die elektromotorische Kraft der Säule und zwar, *was sehr bemerkenswerth ist*, *ohne gleichzeitige Vergröfserung des Widerstandes*, wie nachstehende Tabelle zeigt. In derselben sind die Werthe für elektromotorische Kraft und Widerstand der Säulen-Combinationen beziehungsweise mit E und U und die auf ein Element entfallenden Durchschnittswerthe dieser Gröfse mit e und u bezeichnet und beziehen sich alle Zahlen auf die bereits angegebenen Einheiten.

Combination	Schliefsungs-Widerstand	Ablenkung	*E*	*U*	*e*	*u*
I	1,054 6,054	23° 0′ 11° 48′	82,27	3,79	1,14	0,054
II	1,054 6,054	26° 48′ 8° 18′	41,02	0,98	1,14	0,054
IV	1,054 3,054	21° 30′ 8° 48′	20,40	0,24	1,13	0,053

Bei diesen Versuchen kam die durchschnittliche elektromotorische Kraft eines Elementes dem bei separater Heizung eines Elementes erreichbaren Werthe (1,3) noch näher und stellt sich sonach die Gesammtleistung der neuen Säule noch günstiger heraus, als im vorstehenden Aufsatze aus einer anderen Versuchsreihe gefolgert wurde.

VIII. *Ueber das Leidenfrost'sche Phänomen; von R. Colley, in Moscau.*

Das Phänomen der Leidenfrost'schen Tropfen ist in letzterer Zeit nur selten der Gegenstand selbstständiger Untersuchungen gewesen. Das Interesse, welches es bei seiner ersten wissenschaftlichen Erforschung durch Leidenfrost und später wieder in Folge der Arbeiten von Boutigny und Anderen erregte, scheint nur ein vorübergehendes gewesen zu seyn. Es ist jedoch nicht zu leugnen, dafs das Studium dieser Erscheinungen in mancher Hinsicht sehr belehrend ist. Es ist nämlich durch Versuche festgestellt worden, dafs zwischen den Flüssigkeiten und den glühenden Metallen kein Contact stattfindet. Die Entfernung zwischen beiden kann selbst so grofs seyn, dafs sie dem blofsen Auge sichtbar wird. Was auch die Ursache dieser Erscheinung seyn mag, so ist wohl kaum zu bezweifeln, dafs der Raum zwi-

schen Metall und Flüssigkeit mit dem Dampfe der letzteren, oder ihren gasförmigen Zersetzungsproducten, ausgefüllt ist. Wir haben es also bei diesen Versuchen mit einer Flüssigkeit zu thun, welche frei in einem gasförmigen Mittel suspendirt ist. Begreiflich kann dieselbe, unter diesen Umständen, in Bezug auf Erwärmung, Verdampfung, Sieden usw. ein sehr abweichendes Verhalten zeigen. Könnten wir die einzelnen Tropfen, in die sich ein herabfallender Flüssigkeitsstrahl zersplittert, während ihres Fluges untersuchen, so wäre diefs der einzige Fall, der, in dieser Hinsicht, mit dem Leidenfrost'schen Phänomen einige Analogie darböte; denn obgleich Quecksilber z. B. ein Glasgefäfs nicht benetzt, so ist wohl kaum anzunehmen, dafs es dasselbe nicht berührte; jedermann weifs, dafs sehr kleine Tropfen Quecksilber an einer Glaswand haften, was ohne Contact nicht möglich wäre.

Der Hauptgegenstand, dem ich in dieser Arbeit meine Aufmerksamkeit gewidmet habe, war die Temperatur der Flüssigkeiten, insbesondere des Wassers, im sphäroidalen Zustand [1]). Diese Frage ist schon vielseitig untersucht worden; doch weichen die Angaben der verschiedenen Beobachter so sehr von einander ab, und es lassen sich, wie mir scheint, gegen einige der angewandten Methoden so gründliche Einwürfe machen, dafs mir eine nochmalige, eingehendere Untersuchung des Gegenstandes von grofser Wichtigkeit erschien.

Die Bestimmung dieser Temperatur, wie sie von den verschiedenen Physikern ausgeführt wurde, geschah auf zweierlei Art: entweder direct, oder indirect. Erstere Methode bestand wesentlich in einem blofsen Eintauchen der Kugel eines Thermometers in das Sphäroid. Laurent [2]),

1) Ich verknüpfe mit dem Ausdruck »Sphäroidaler Zustand« keine besondere theoretische Ansicht. Es soll hier, wie im Folgenden, damit nur der Zustand bezeichnet werden, in dem sich Flüssigkeiten befinden, wenn sie auf eine glühende Metallfläche gegossen werden und die Form eines Sphäroids annehmen.

2) *Ann. de chim. et de phys.* 2me *Série*, *T.* 62.

der sie zuerst angewandt zu haben scheint, fand den Werth von 99° C. für die Temperatur des Wassers in einem rothglühenden Metalltiegel. Boutigny [1]) fand auf gleiche Weise die Zahl 96°,5. Er sieht dieselbe als absolut constant an. Kramer und Belli [2]) fanden eine Temperatur, welche vom Siedepunkte wenig verschieden war.

Um die Erhitzung des Stiels des Thermometers durch die glühenden Wände der Schale zu vermeiden, änderte Boutigny seinen Versuch dahin ab, dafs er sich eine (kupferne) Schale von länglicher Form verschaffte, in welche das Thermometer in horizontaler Lage eingetaucht werden konnte, so dafs es ganz mit Wasser bedeckt war. Es ist jedoch selbst bei solcher Form des Versuchs ein Fehlergrund nicht zu vermeiden. Das Wasser kann nämlich in dünnen Schichten keineswegs als ein absolut athermaner Körper angesehen werden, besonders für leuchtende Strahlen. Das Thermometer ist also, selbst unter Wasser, den Strahlen der glühenden Schale ausgesetzt.

Die ersten Versuche zur Bestimmung der Temperatur von Wassersphäroïden auf indirecte Weise rühren schon von Leidenfrost her. In seiner Broschüre [3]) beschreibt er folgendes Experiment: ein kleines Quecksilberkügelchen, von einem etwas gröfseren Wasserkügelchen umschlossen, befand sich in einem glühenden Eisenlöffel. Leidenfrost bemerkte, dafs das Quecksilber nur dann zu verdampfen begann, als alles Wasser verdampft war, woraus er schlofs, dafs selbst in dieser Gluth die Temperatur des Wassers schwerlich den Siedepunkt desselben überschreiten könne.

De Luca [4]) versuchte aus dem Verhalten des Jod-Stärkekleisters in der Wärme Schlüsse über die genannte Temperatur zu ziehen.

1) *Etude sur les corps à l'état sphéroïdal. Paris* 1857, *p.* 10.

2) Siehe Boutigny l. c. *p.* 14.

3) *De aquae communis nonnullis qualitatibus tractatus. Duisburgi* 1756, *p.* 54.

4) *Comptes Rendus T.* 51 *p.* 141, *T.* 53 *p.* 101, *T.* 55 *p.* 246.

Sudre[1]), welcher mit dem Calorimeter von Favre und Silberman einige Versuche anstellte, fand die Temperatur constant, nämlich 97°,4 C. Die umfassendste Untersuchung über diesen Gegenstand ist von Baudrimont[2]), welcher sich der calorimetrischen Mischungsmethode bediente. In ein Gläschen, welches eine abgewogene Menge (5 Gramm) Wasser enthielt, dessen Temperatur durch ein eingetauchtes Thermometer gegeben war, wurde ein Leidenfrost'scher Tropfen abgegossen. Durch ein nochmaliges Ablesen des Thermometers und eine zweite Wägung werden die Temperaturerhöhung und das Gewicht des zugegossenen Wassers bestimmt. Baudrimont berechnet die gesuchte Temperatur aus folgender Formel, deren theoretische Ableitung er nicht angiebt:

$$T = \frac{M}{m} t.$$

Wo M die Masse (Gewicht) des Gemisches, m die des zugegossenen Wassers, t die Temperaturerhöhung bedeuten. Die dem Glasgefäfs und dem Thermometer abgetretene Wärme läfst er unberücksichtigt.

Vergleichen wir Baudrimont's Formel mit der gewöhnlichen calorimetrischen Formel, wie sie in Lehrbüchern der Physik angeführt wird. Läfst man, wie Baudrimont, den Wärmeverlust durch Gefäfs usw. unberücksichtigt, so hat man:

$$p(T - \theta) = P(\theta - t).$$

Wo P das Gewicht des Wassers im Calorimeter, p das des zugegossenen Wassers, T die Temperatur des zugegossenen, t die des im Calorimeter befindlichen Wassers, θ die Temperatur des Gemisches bedeuten.

Daraus folgt:

$$T = \frac{P}{p}(\theta - t) + \theta \qquad (1)$$

Offenbar ist in Baudrimont's Formel

$$M = P + p, \ m = p, \ t = \theta - t, \ T = T.$$

1) *Comptes Rendus* T. 51 p. 1092.

2) *Ann. de chim. et de phys.* 2me *Série,* T. 61.

Also

$$T = \frac{M}{m} t = \frac{P+p}{p} (\theta - t).$$

Oder

$$T = \frac{P}{p} (\theta - t) + \theta - t$$

Formel, welche von der oben angeführten Formel (1) durch den sehr bedeutenden Werth von t abweicht.

Die Versuche von Baudrimont sind also nach einer falschen Formel berechnet worden; es mufs uns daher nicht wundern, dafs die von ihm gefundenen Zahlenwerthe so sehr von denen anderer Physiker verschieden sind, nämlich so bedeutend kleiner (36° bis 50° C.) Es ist auch leicht einzusehen, dafs die Vernachlässigung des Wärmeverlustes durch das Calorimeter und Thermometer einen Fehler in derselben Richtung verursacht. Baudrimont sagt zwar, dafs bei möglichst rascher Manipulation des Versuchs dieser Fehler, wegen der geringen Leitungsfähigkeit des Glases, sehr klein ausfalle, doch mufs jedenfalls das Quecksilber des Thermometers die Temperatur des umgebenden Wassers annehmen, und seine Masse, so klein das Thermometer auch seyn mag, ist nicht ohne bedeutenden Fehler gegen die Masse von 2 Grammen Wasser zu vernachlässigen.

Die von Baudrimont angewandte Methode schien mir jedoch die einzige zu seyn, welche zu genauen Resultaten führen könnte, da sie keine Fehlerquellen enthält, welche nicht durch zweckmäfsige Einrichtung der Apparate und sorgfältiges Arbeiten beseitigt werden könnten. In den von mir angestellten Versuchen habe ich mich stets dieser Methode bedient.

Bei der Einrichtung meiner Apparate habe ich hauptsächlich danach getrachtet, dafs die Masse des Calorimeters, Thermometers usw. möglichst gering sey im Vergleich mit der Masse des im Calorimeter enthaltenen Wassers, damit die bei der Bestimmung ihrer sog. Wasserwerthe begangenen Fehler nur wenig Einflufs auf das Endresultat hätten.

Als Calorimeter diente ein Gefäfs von dünnem Silberblech, von etwa 80 C.C. Capacität. Es war auswendig polirt und stand, von Holzstiften getragen, in einem zweiten, inwendig polirten Gefäfs von Messing. Da es metallisch, sehr dünn, und nach dem Eingiefsen des Sphäroids mit Wasser beinahe ganz gefüllt war, so setzte ich voraus, seine ganze Masse nehme die Temperatur des enthaltenen Wassers an. Multiplicirt man das Gewicht des Gefäfses $15^{gr},8984$ mit der Wärmecapacität des Silbers (0,0557 zwischen 0° und 100°), so erhält man die Zahl 0,8855 für den Wasserwerth des Calorimeters.

Zum Umrühren des Wassers diente eine kleine Glasschaufel, deren breiter Theil senkrecht zu dem Stiele gerichtet war; sie wog nur $0^{gr},6315$, der unter Wasser befindliche Theil (berechnet) $0^{gr},4032$; sein Wasserwerth war also 0,0714, wenn man 0,177 als Wärmecapacität des Glases annimmt.

Auf die Construction eines zweckmäfsigen Thermometers habe ich alle mögliche Sorgfalt verwendet, da von seiner Einrichtung der Erfolg der Versuche wesentlich abhing. Es bestand aus einer Röhre von nur $1^{mm},70$ äufserem Durchmesser mit einem verhältnifsmäfsig grofsen, kugelförmigen Gefäfs. Wegen seiner aufserordentlichen Zerbrechlichkeit war es unmöglich eine Scale darauf zu ätzen. Es wurde mittelst eines Kathetometers beobachtet. Beide Instrumente waren ein für allemal fest aufgestellt; das Thermometer mittels Kork in einen Ring gesteckt, welcher durch eine Metallschiene an eine steinerne Mauer befestigt war. Ich graduirte es selbst nach einem Normalthermometer von Fastré in Paris (No. 356), dessen Null- und Siedepunkt ich unmittelbar vor der Graduation verificirte. Die Länge eines Centesimalgrades an meinem Thermometer betrug ungefähr $1^{mm},5$. Der Wasserwerth des Thermometers konnte genau berechnet werden. Bei der Construction desselben, als ihm Kugel und Trichter angeblasen waren, wurde es gewogen; nach dem Schliefsen wurde das Gewicht des ab-

genommenen Glases bestimmt; daraus konnte man unmittelbar auf das Gewicht des Glases im Thermometer schliefsen. Das ganze Instrument wog 2^{gr},3785, das Glas 0^{gr},4861, das Quecksilber also 1^{gr},8924. Unter der Voraussetzung, dafs alles Quecksilber die Temperatur des umgebenden Wassers annehme, war der Wasserwerth desselben 0,0549 (Wärmecapacität des Quecksilbers 0,029 zwischen 15° und 20° nach Regnault); der Wasserwerth des im Wasser befindlichen Theils des Glases (berechnet) 0,0221. Man sieht also, dafs die Summe der Wasserwerthe des Calorimeters, Thermometers und der Glasschaufel 1^{gr},0339 betrug. Da das Calorimeter durchschnittlich 50 bis 60 Gramme Wasser enthielt, so war sie kaum $\frac{1}{50}$ der ganzen Wassermasse.

Der Leidenfrost'sche Tropfen selbst wurde in einer ziemlich massiven (173 Grm. wiegenden) Schale von chemisch reinem Silber erzeugt, welche je nach der gewünschten Temperatur mittels eines Aeolipils oder einer Weingeistlampe erhitzt wurde. Um die Temperatur, bis zu welcher die Schale gebracht worden war, zu ermitteln, wurde sie sogleich nach dem Abgiefsen des Sphäroids in ein zweites, mit einer bestimmten Menge Wasser gefülltes, und mit einem Thermometer versehenes Calorimeter geworfen. Die Temperatur wurde nach der Formel

$$T = \frac{P + A}{pc}(\theta - t) + \theta$$

berechnet, wo A die Summe der Wasserwerthe des Calorimeters, Thermometers usw., p und c das Gewicht und die Wärmecapacität der silbernen Schale sind, die übrigen Buchstaben aber dieselbe Bedeutung haben wie in der Formel (1).

Es mufs hier erwähnt werden, dafs diese Bestimmung der Temperatur der Schale nur als annähernd angesehen werden kann: ersterns, weil der Werth von c (specifische Wärme des Silbers) mit der Temperatur wechselt und die von Dulong und Petit gefundene Zahl 0,0611 nur zwischen den Gränzen 0° und 300° Gültigkeit hat; zweitens

ist beim Eintauchen der Schale in Wasser ein geringes Aufzischen, von Dampfbildung begleitet, nicht zu verhüten, besonders wenn die Schale stark glühend ist.

Das Erwärmen der Schale geschah auf einem besonderen Tisch in einiger Entfernung von den Calorimetern. Zur Erzeugung von Sphäroïden von nahezu constanter Gröfse wandte ich ein kleines Glasgefäfs an, das an einem Stiele befestigt war, und mit welchem ich eine ziemlich constante Quantität Wasser schöpfen konnte. Ich operirte stets mit etwas erwärmtem destillirtem Wasser.

Die Waage, die ich besafs, war ein ausgezeichnetes Instrument vom Mechaniker R. Imme in Berlin.

Die Anstellung des Versuchs geschah auf folgende Weise: In das Silbercalorimeter wurde eine passende Menge destillirten Wassers eingegossen und das Calorimeter nebst Glasschaufel, von einem Silberdeckel bedeckt, gewogen. Letzterer war, wie mir die Erfahrung zeigte, unentbehrlich, um die Verdampfung des Wassers zu verhüten, welche, ohne den Deckel, selbst während der Wägung bemerkbar wurde. Das Calorimeter wurde nun auf seinen Platz gestellt, was ohne Abnahme des Deckels geschen konnte, da in demselben für das Thermometer und die Glasschaufel Einschnitte gemacht waren. Nach Umrühren des Wassers wurde seine Temperatur beobachtet. Nun wurde der Deckel abgenommen und der unterdefs erzeugte Leidenfrost'sche Tropfen in das Calorimeter abgegossen, das Wasser nochmals rasch umgerührt und seine Temperatur beobachtet. Eine zweite Wägung, mit aufgesetztem Deckel, ergab das Gewicht des zugegossenen Wasers. Zur Bestimmung der Temperatur der Silberschale war selbstverständlich ebenfalls ein zweimaliges Ablesen der entsprechenden Temperatur nöthig. Das Sphäroid wurde stets vor dem Abgiefsen einige Zeit in der erhitzten Schale gelassen, damit es die unter gegebenen Umständen ihm zukommende Temperatur annehme.

Die gesuchte Temperatur wurde nach der Formel

$$T = \frac{P + A}{p}(\theta - t) + \theta \qquad (2)$$

berechnet, die sich von der Formel (1) nur durch die Berücksichtigung des Werthes A unterscheidet, worunter die Summe der Wasserwerthe des Calorimeters, Thermometers und der Glasschaufel ($1^{gr},0339$, wie oben erwähnt) zu verstehen ist.

Den Wärmeverlust durch Strahlung usw. während des Experiments habe ich vernachlässigen zu können geglaubt, denn erstens war die Masse meiner Instrumente sehr gering, so daſs sie beinahe augenblicklich die Temperatur des Gemisches annahmen, zweitens war die Temperaturerhöhung meistens sehr klein. Nur bei den Versuchen, die in der nachfolgenden Tabelle unter den Lettern Q, R, S und T angeführt sind, glaubte ich, wegen der bedeutenden Temperaturerhöhung, eine Correction anbringen zu müssen.

Einer letzten Vorsichtsmaaſsregel muſs hier noch Erwähnung geschehen. Da nämlich das Thermometer nicht mit den übrigen Instrumenten gewogen wurde, so blieb, nach Wegnahme des Calorimeters für die zweite Wägung, an dem Thermometer immer ein Tropfen Wasser hängen. Der dadurch begangene Fehler würde auf das Gewicht des Sphäroids fallen; und da letzteres klein war, so konnte er nicht vernachlässigt werden. Zur Verminderung dieses Fehlers wurde das Thermometer vor Beginn des Versuchs durch Eintauchen in Wasser benetzt, so daſs es vor und nach dem Versuch in demselben Zustand sich befand.

Die folgende Tabelle ist eine Zusammenstellung der von mir gewonnenen Resultate.

	I. Temperatur der Schale	II. Wasserwerth des Calorimeters nebst Inhalt $P+A$	III. Gewicht des Sphäroids p	IV. Temperaturerhöhung $\theta - t$	V. Temperatur des Gemisches θ	VI. Gesuchte Temperatur des Sphäroids T
	°	gr	gr	°	°	°
A	743,3	53,3770	4,8236	6,700	18,397	92,54
B	684,0	51,8196	5,0516	7,156	19,920	93,33
C	779,7	56,3673	5,1963	7,022	18,482	94,65
D	712,1	54,3386	5,6340	7,780	19,212	94,25
E	761,8	56,5291	6,1524	8,202	18,952	94,31
F	632,5	62,6441	8,3125	9,929	21,656	96,48
G	241,9	53,5681	5,2075	7,138	18,333	91,76
H	316,9	55,8136	5,4320	7,126	18,528	91,75
J	302,3	54,3671	5,8270	7,693	19,877	91,65
K	261,3	51,6171	5,8505	8,216	18,072	90,56
L	237,3	52,8841	6,4500	8,835	19,734	92,17
M	291,2	57,2461	8,3020	10,388	24,882	96,51
N	295,5	55,0241	9,9160	12,835	26,974	98,20
O	304,7	54,7644	12,2772	15,603	28,794	98,39
P	245,2	55,3178	12,7583	15,976	29,913	99,19
Q	302,3	57,0641	15,7345	18,234	34,218	100,34
R	281,3	55,4856	16,5980	19,733	33,919	99,88
S	326,6	52,8290	21,3386	24,736	38,092	99,33
T	297,6	52,5200	23,6371	26,585	40,742	99,81

Bemerkung 1. Die dritten Decimalstellen in den Colonnen IV und V haben nur relativen Werth. Sie stammen von der Umrechnung des Linearmaafses des Kathetometers in Centesimalgrade her.

Bemerkung 2. Bei Anstellung der Versuche *Q* und *R* stand das Barometer auf 578mm,3; bei den Versuchen *S* und *T* auf 754mm,5.

Um mir über die Gröfse der begangenen Fehler einigermafsen Rechenschaft zu geben, habe ich folgende vier Ver-

suche angestellt, die sich von vorhergehenden nur dadurch unterscheiden, dafs statt des Sphäroids in das Calorimeter eine gewisse Quantität Wasser von *bekannter* Temperatur gegossen wurde, und nun die berechnete Temperatur mit der direct gemessenen verglichen wurde. Zur Bestimmung dieser Temperatur diente dasselbe Normalthermometer, nach welchem das im Calorimeter befindliche graduirt worden war.

	$P+A$	p	$\theta - t$	θ	T (berechnet)	T (direct gemessen)	Differenz
	gr	gr	°	°	°	°	°
a	48,4907	17,5804	11,102	26,265	56,89	57,40	+ 0,51
b	53,6832	17,6109	10,948	26,137	59,51	60,12	+ 0,61
c	55,8108	19,4683	15,097	29,152	72,43	72,18	− 0,25
d	53,9518	12,2663	12,143	26,945	80,35	80,73	+ 0,38

Diese Versuche müssen jedoch als unter besonders günstigen Umständen angestellt angesehen werden. Bei den oben angeführten werden die Fehler wohl etwas gröfser ausfallen, besonders bei den letzten, wo die Temperatur Q des Gemisches so bedeutend höher als die der Umgebung war. Es ist auch sehr wahrscheinlich, dafs der Stand des Barometers nicht ohne Einflufs auf die Temperatur der Flüssigkeiten in sphäroidalem Zustand ist, und dafs einige der Abweichungen, die man Beobachtungsfehlern zuschreiben könnte, von dieser Ursache bedingt sind. Leider war in mein Barometer eine Luftblase eingedrungen, so dafs ich, zur Zeit als ich diese Versuche anstellte, kein Instrument besafs, auf welches ich mich hätte verlassen können. Die in Bem. 2 angeführten Angaben sind den Tabellen des hiesigen Meteorologischen Observatoriums entnommen.

Aus meinen Versuchen geht zuallererst hervor, dafs die Temperatur des Wassers im sphäroidalen Zustand nicht constant ist. Die Temperaturunterschiede liegen weit aufserhalb der möglichen Fehlergränzen; aufserdem herrscht unter ihnen eine gewisse Gesetzmäfsigkeit, welche jeden Gedanken an zufällige Abweichungen ausschliefst.

Aus einigen vorläufigen Versuchen, die hier nicht näher beschrieben zu seyn brauchen, habe ich mit einiger Wahrscheinlichkeit schliefsen können, dafs die erwähnte Temperatur wesentlich durch zwei Ursachen bedingt sey: nämlich die Temperatur der Schale und die Gröfse des Sphäroids. Die in der oben angeführten Tabelle enthaltenen Versuche sind so angestellt worden, dafs der Einflufs der einen Ursache möglichst eliminirt war, und nur die andere einwirken konnte. Um die Abhängigkeit der Temperatur des Sphäroids von der der Schale zu ersehen, müssen wir uns an die Versuchsreihen *A* bis *E* und *G* bis *L* wenden. Obgleich die Masse oder das Gewicht des Sphäroids (in der Tabelle unter *p* angeführt), bei diesen Versuchen nicht vollkommen constant war, so kann man doch aus beiden Reihen Versuche paarweise auswählen, wo der Gewichtsunterschied nur wenige Decigramme beträgt. Man sieht, dafs die Temperaturen der Reihe *A* bis *E* sämmtlich um $1\frac{1}{2}$ bis 2 Grad höher sind, als die entsprechenden der Reihe *G* bis *L*. Die Schale war bei der Versuchsreihe *A* bis *E*, wie man aus Colonne I sieht, bis zum Rothglühen erhitzt, während sie bei der Reihe *G* bis *L* eine Temperatur von nur etwa 250° bis 300° hatte. Die Temperatur des Sphäroids wächst also mit der Temperatur der Schale. Doch sieht man, dafs der Einflufs dieser Ursache verhältnifsmäfsig gering ist. Nur durch sorgfältiges Eliminiren aller anderen einwirkenden Umstände kann er zu Tage gebracht werden. Es scheint sogar, dafs bei Vergröfserung der Masse des Sphäroids, dieser Einflufs ganz verschwindet, wie man es aus dem Vergleich der Versuche *F* und *M* schliefsen könnte; doch ist es auch möglich, dafs dieses Resultat nur Beobachtungsfehlern zuzuschreiben ist. Jedenfalls wäre es voreilig aus nur zwei Versuchen darüber Schlüsse zu ziehen.

Einen entscheidenden Einflufs auf die Temperatur des Sphäroids übt die Gröfse desselben aus. Dieser Umstand ist schon *a priori* leicht einzusehen. Bei Vergröfserung des Volums eines Körpers wächst nämlich seine Oberfläche durchaus nicht in demselben Verhältnifs, wenn der Körper

einigermafsen sich selbst ähnlich bleibt Nimmt man nun an, was beinahe keinem Zweifel unterliegt, die Temperatur des Sphäroids werde bedingt durch das Gleichgewicht, welches sich zwischen der, durch die Schale an das Sphäroid abgetretenen, und der, bei der Verdampfung desselben latent gemachten Wärme, einstellt; bedenkt man überdiefs, dafs die Schnelligkeit der Verdampfung der verdampfenden Fläche proportional ist, so ist leicht zu begreifen, dafs ein gröfseres Sphäroid verhältnifsmäfsig langsamer verdampft und folglich wärmer seyn mufs, als ein kleineres. Aufser dieser mathematischen Ursache wirkt hier wahrscheinlich eine andere, rein physikalische, ein: der an der unteren Fläche des Sphäroids sich bildende Dampf kann bei einem kleineren Sphäroid leichter entweichen, als bei einem gröfseren. Das kleine Volum des Tropfens begünstigt also die Verdampfung.

Aus der Versuchsreihe *G* bis *T* tritt dieses Resultat am entscheidendsten hervor. Die Temperatur der Schale wechselte nur wenig, man sieht aber, dafs die Temperatur des Sphäroids mit seinem Volum bedeutend zunahm.

Der geringe Einflufs, den die Temperatur der Schale auf die des Sphäroids ausübt, könnte vielleicht zum Theil aus demselben Grunde erklärt werden. Bei mäfsigem Erwärmen der Schale erscheint nämlich das Sphäroid als ein ruhig liegender, krystallheller Tropfen, während es bei steigendem Erhitzen in die heftigste Bewegung geräth, indem es nicht nur die bekannte sternförmige Gestalt annimmt, sondern auch kleinere Kügelchen ausstöfst, welche sich sogleich wieder mit der Hauptmasse der Flüssigkeit vereinigen. Diese Erscheinung hat jedenfalls eine Vergröfserung der verdampfenden Oberfläche zufolge, wodurch der durch stärkeres Erhitzen der Schale gesteigerte Wärmezuflufs bis zu einem gewissen Grade compensirt wird.

Ein zweites, nicht minder wichtiges, Resultat ergiebt sich aus der Versuchsreihe *G*—*T*. Die allgemein angenommene Ansicht, die Temperatur der Flüssigkeiten in sphäroidalem Zustand liege stets unter ihrem Siedepunkte, ist gänzlich

unhaltbar. Bei den Versuchen *Q*, *R*, *S* und *T*, wo das Gewicht des Sphäroids 16 bis 23 Grammen betrug, erreichte diese Temperatur den Siedepunkt. Die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergränzen. Man könnte fragen, was eintreten werde, wenn man die Masse des Sphäroids noch mehr vergröſsere. Wird die Temperatur beim Siedepunkt verbleiben, oder wird das Sphäroid in den Zustand der sogenannten Ueberhitzung übergehen, wie es z. B. bei Wassertropfen, die in einer öligen Flüssigkeit von demselben specifischen Gewicht suspendirt sind, der Fall seyn kann? Schon die Betrachtung der Versuche *Q*, *R*, *S* und *T* macht die letztere Hypothese höchst unwahrscheinlich. Bei einer Vergröſserung der Masse des Sphäroids von $15^{gr},7$ bis auf $23^{gr},6$, also etwa um die Hälfte, blieb die Temperatur constant. Es war mir leider unmöglich Versuche mit noch gröſseren Leidenfrost'schen Tropfen anzustellen, da meine Apparate für so groſse Wassermassen nicht eingerichtet waren. Doch glaube ich durch folgendes Experiment diese Frage, obwohl auf indirecte Weise, genügend gelöst zu haben: In ein Sphäroid, dessen Gewicht ich 30 bis 40 Gramme schätzte, und welches durch Zusatz einer geringen Menge eines Salzes (Chlorkalium) leitend gemacht war, wurden die Platinelektroden einer Bunsen'schen Kette von 10 Elementen eingetaucht. Eine reichliche Dampfbildung fand an den Elektroden statt, indem die sich ausscheidenden Gasbläschen die Keime von gröſseren Dampfblasen wurden. Dieselbe Erscheinung, und mit derselben Stärke, trat auch ein, als ich die Elektroden in die nämliche Salzlösung brachte, welche in einem Silberschälchen zum Sieden erhitzt war, oder bei welcher das Sieden, durch Auslöschen des Feuers, auf einige Momente unterbrochen war. Ich konnte jedoch nicht bemerken, daſs beim Eintauchen der Elektroden in das Sphäroid die Dampfbildung in den ersten Augenblicken reichlicher gewesen sey, als später. Keine Spur von einer Explosion, welche eintreten soll, wenn man die Pole einer Kette in eine überhitzte

Flüssigkeit bringt, war zu bemerken. Daraus folgerte ich, dafs das Sphäroid nicht überhitzt gewesen seyn konnte.

Weder bei den Versuchen *Q*, *R*, *S* und *T*, noch bei Anwendung von noch gröfseren Wassermassen, habe ich je eine Bildung von Dampfblasen in dem Innern des Sphäroids bemerken können. Eine wallende Bewegung findet zwar statt, doch ist sie lediglich auf die Oberfläche beschränkt und kann durchaus nicht mit einem Sieden verwechselt werden. Der Vergleich dieser Erscheinung mit der, welche beim Eintauchen der Elektroden in das Sphäroid eintritt, läfst keinen Zweifel darüber zu. Da nun aber schon bei einer Wassermasse von 16 Grm. die Temperatur des Sphäroids den Siedepunkt erreicht, und da bei Umständen, welche eine Temperaturerhöhung zur Folge haben (Vergröfserung der Wassermasse), keine Ueberhitzung eintritt, so mufs hier eine Art Sieden stattfinden, für welche wir in der Physik bis jetzt keine Analogie besitzen, nämlich ein Sieden ohne Bildung von Dampfblasen, ein Sieden durch die Oberfläche. Dem Aeufseren nach unterscheidet sich diese Art Sieden durch Nichts von der gewöhnlichen Verdunstung. Doch ist auch hier der Siedepunkt ein charakteristisches Merkmal für die Flüssigkeit. Auf welche Weise die Dampfbildung auch vor sich gehe, giebt es doch immer einen Punkt, wo eine Vergröfserung des Wärmezuflusses (oder Verringerung des Wärmeverlustes) keine Temperaturerhöhung mehr hervorbringt, sondern nur reichlichere Dampfbildung. Diefs ist die wahre Definition des Siedepunktes; denn das, was wir Sieden nennen, nämlich das Aufsteigen von Dampfblasen durch die Flüssigkeit, ist, wie man sieht, durchaus unwesentlich und für den Siedepunkt am wenigsten charakteristisch.

So interessant diese Erscheinung auch ist, so bietet sie doch nichts unerwartetes dar. Die Versuche von Grove, Donny, Dufour und Anderen haben es sehr wahrscheinlich gemacht, dafs Dampfbildung nur an der Trennungsschicht zwischen Flüssigkeit und Gas eintreten könne, und dafs der Keim von jeder Dampfblase immer eine Gasblase

ist. Letztere entwickelen sich aber hauptsächlich an der Oberfläche der von der Flüssigkeit benetzten festen Körper. Da ich nun aber bei meinen Versuchen stets frisch ausgekochtes und bei einer Temperatur von 70° bis 80° erhaltenes, also nahezu luftfreies Wasser gebrauchte, und da, wie oben erwähnt, der Leidenfrost'sche Tropfen als eine Flüssigkeitsmasse angesehen werden mufs, welche frei in einem gasförmigen Mittel schwebt, mit keinem festen Körper in Berührung stehend, so ist keine der Bedingungen erfüllt, welche die Entstehung von Dampfblasen veranlassen könnten. Die Flüssigkeit kann also nur durch ihre Oberfläche verdampfen.

Die folgenden zwei Versuche kommen noch zur Stütze dieser Ansicht. Ein kleiner Leidenfrost'scher Tropfen wurde auf einer Art metallischen Trommel erzeugt, deren obere, silberne Fläche mit feinen Löchern versehen war. Durch diese Löcher liefs ich Leuchtgas ausströmen, welches angezündet wurde, so dafs das Sphäroid sich mitten in der Flamme befand. Auf ein anderes Sphäroid, welches in einer gewöhnlichen glühenden Schale erzeugt wurde, richtete ich mittelst eines Löthrohrs die Flamme einer Weingeistlampe. In keinem dieser beiden Fälle war irgend ein Kochen in dem Sphäroid zu bemerken; es erschien als ein krystallheller Tropfen; nur hin und wieder zeigten sich leichte Wellen auf seiner Oberfläche. Es ist jedoch kaum anzunehmen, dafs das Wasser unter diesen Umständen nicht die höchste Temperatur hatte, welche es überhaupt bei gegebenem Druck haben kann.

Zum Schlufs sey es mir erlaubt noch folgende Bemerkung hinzuzufügen. Nach der Ansicht von Buff [1]) soll zwischen dem Sphäroid und der Schale keine gänzliche Contactunterbrechung stattfinden, was durch das theilweise Durchgehen von starken Strömen aus dem Sphäroid in die Schale bewiesen werde. In einer späteren Abhandlung [2]) giebt er jedoch zu, dafs diefs durch die dazwischenliegende,

1) Ann. der Chemie und Pharm. Bd. 77.
2) *Philosophical Magazine*, 4 *Ser.*, X, *p.* 350.

durch starkes Glühen leitend gemachte Dampfschicht vermittelt werden könne. Ich glaube nicht, dafs Jemand, der den von Boutigny [1]) und Tyndall [2]) beschriebenen Versuch über den sichtbaren Abstand des Sphäroids von der erhitzten Fläche je wiederholt hat, einen Augenblick Zweifel hegen könne, dafs hier kein Contact stattfindet.

Ich habe versucht diesen Abstand mittelst eines Kathetometers zu messen. Eine ebengeschliffene Platinscheibe wurde möglichst horizontal aufgestellt und auf ihr ein Leidenfrost'scher Tropfen erzeugt. Zum Festhalten des Tropfens diente ein, an einem besonderen Stativ befestigter Drahtring, der von dem Wasser benetzt wurde. Diese Vorrichtung wurde durch das Kathetometer beobachtet, indem eine Kerze hinter dieselbe gestellt wurde. War der Tropfen nicht zu grofs (etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Gramm schwer), und die Scheibe bis zum anfangenden Glühen erhitzt, so erschien das Sphäroid, durch das Fernrohr des Kathetometers betrachtet, als ein völlig bewegungsloser Tropfen, der von der Scheibe durch eine vollkommen continuirliche, glänzende Lichtlinie getrennt war. Wegen des Phänomens der sog. Irradiation habe ich die Breite dieser Linie nicht ganz genau messen können; ich veranschlage sie (unter den soeben erwähnten Versuchsbedingungen) auf etwa 0,15 bis $0{,}25^{mm}$. Gegen die Ränder des Sphäroids nahm sie rasch zu.

Löscht man das Feuer unter der Scheibe aus, so sieht man die Lichtlinie allmählich schmäler werden, bis sie endlich völlig verschwindet; einige Momente darauf hört man das charakteristische Zischen, welches beim Leidenfrost'schen Versuch dem Benetzen und Aufkochen der Flüssigkeit stets vorangeht. Wäre die Scheibe vollkommen eben und fiele ihre Ebene mit der optischen Axe des Fernrohrs genau zusammen, so würden aller Wahrscheinlichkeit nach die beiden Erscheinungen zu gleicher Zeit wahrgenommen werden. Aus diesen Versuchen folgt, dafs wenigstens bei hinreichender Erwärmung der Metallfläche, das Sphäroid

1) L. c. S. 35.

2) *Philosophical Magazine*, 4 Sér., X, p. 353.

stets in einer meſsbaren Entfernung von derselben sich befindet, und foglich nicht in Contact mit ihr steht. Unsere Anschauung des Leidenfrost'schen Tropfens, als einer in einem gasförmigen Mittel frei schwebenden Flüssigkeit, ist also völlig gerechtfertigt.

Moskau, März 1871.

IX. *Experimenteller Nachweis für den Luftgehalt im Wasser; von A. Anderssohn.*

Luft ist im Wasser aufgelöst d. h. es lagern, zwischen seinen kleinsten Theilchen, in unsichtbaren Zwischenräumen Luftbläschen.

Durch Wärme oder mit Hülfe der Luftpumpe kann diese Luft aus dem Wasser ausgetrieben und so ihre Anwesenheit im Wasser nachgewiesen werden.

Doch auch auf einem anderen Wege kann man die aufgelöste Luft im Wasser zu Erscheinung bringen, nämlich in den oberen Theilen eines Wasserleitungsrohres, das in gröſsere Tiefe hinunterführt als die Saughöhe beträgt.

Mit dem Boden eines flachen Wasser-Reservoirs werden horizontal gelegte Glasröhren verbunden, die am Ende in ein Fallrohr von gleicher Lichtweite und von mehr als 10 Meter Tiefe münden.

Unterhalb des Reservoirs wird in die Glasröhre ein Durchlaufhahn eingeschaltet und hinter diesem Hahn mit dem Rohr ein Quecksilber-Manometer verbunden.

Obwohl nun das Wasser im Reservoir ganz klar und ohne jede sichtbare Luftperle ist, so werden deſsungeachtet nach theilweisem Oeffnen des Hahnes gleich hinter demselben unzählige kleine Luftperlen zur Erscheinung kommen.

Bei gänzlicher Oeffnung des Hahnes füllt sich allerdings zuerst sowohl das horizontale, als das vertikale Rohr voll Wasser und der hydrodynamische Druck zeigt dann »*Plus-Atmosphärische* Belastung« an; sowie aber nachher der Zulauf

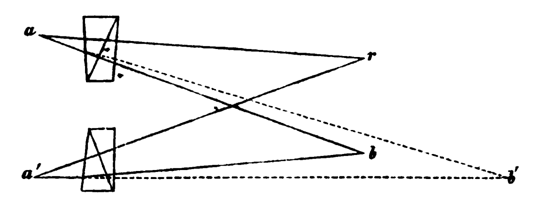
aus dem Reservoir, durch allmähliges Zudrehen des Hahnes, vermindert wird, zeigt der Druckmesser »Minus-Druck«, allmählich abnehmend von 1 bis 17", in der horizontalen Glasröhre und es treten dann, bei — 18 pariser Zoll Quecksilbersäule, eine Anzahl kleiner luftverdünnter Blasen aus der Hahnöffnung, die an Zahl und Umfang immermehr zunehmen, je sparsamer der Wasserzulauf aus dem Reservoir, im Verhältnifs zum Abflufs durch das Abfallrohr, eingerichtet wird.

Auf diese Weise kann man, bei äufserst geringem Zutritt von neuem Wasser in die Glasröhre, eine Luftverdünnung von 26" bis 27" Quecksilbersäule, ja selbst, bei tieferen Röhren und gänzlicher Absperrung des Zuflusses, den jeweiligen Barometerstand erreichen. Während des fortwährenden langsamen Abströmens des neu zutretenden Wassers aber nehmen grofse, gleichmäfsig im Wasser vertheilte, Blasen den Weg durch die Röhre, um weiter abwärts wieder zu verschwinden. Die Gröfse dieser Blasen wächst mit der hergestellten Luftverdünnung. Ihrem Ansehen nach sind sie gewöhnlichen Blasen, die mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt sind, so ähnlich, dafs man sie für solche halten könnte, wenn das Manometer nicht Minusdruck anzeigte. Andrerseits sind diese Blasen aber auch nicht luftleer zu nennen. Davon kann man sich leicht überzeugen, denn die in dem horizontalen Glasrohr sich fortbewegenden Blasen würden, sobald sie vollkommen luftleer wären, auch sofort durch Druck auf ihre frühere Unsichtbarkeit zurückgeführt werden können. Um die Probe zu bewerkstelligen, bringt man am Ende der horizontalen Glasröhre, kurz vor der Abfallröhre, einen Absperr-Hahn an, der während des Durchlaufs plötzlich zu schliefsen ist. Die luftleeren Räume müfsten, wenn es solche wären, durch diese plötzliche Stauung sofort *ganz* verschwinden; diefs geschieht aber nicht, sondern die Blasen werden zwar plötzlich alle viel kleiner bleiben aber sichtbar. Es tritt aus dem Reservoir neues, zu dem luftverdünnten Wasser in das Glasrohr dazu, diefs drückt zwar die vielen luftverdünn-

ten Blasen zusammen, läfst sie aber nicht ganz verschwinden, da das zugeführte Wasser bereits seinen Theil Luftgehalt mit sich führt und folglich die an einzelnen Stellen angesammelte Luft nicht absorbiren kann.

X. *Eine durch Dispersion hervorgebrachte stereoskopische Erscheinung; von F. Kohlrausch.*

Betrachtet man (siehe untenstehende Figur) einen rothen Punkt r und einen daneben liegenden blauen Punkt b mit



beiden Augen aa durch zwei Combinationen von Crown- und Flintglasprismen, welche eine mäfsige Dispersion aber keine Ablenkung geben, so erscheint der blaue Punkt dem Auge näher, wenn die brechenden Kanten der Flintglasprismen nach innen (gegen einander) gewandt sind. In der umgekehrten Stellung erscheint der rothe Punkt näher. Der letztere Fall ist in der Zeichnung dargestellt, zu welcher eine Erklärung der Sache hinzuzufügen wohl überflüssig ist. Es ist hier angenommen, dafs die rothen Strahlen ohne Ablenkung durch die Prismen hindurchgehen; indessen thut diefs nichts zur Sache, wie überhaupt die Ablenkung nur im Interesse des bequemeren Accommodirens aufgehoben wird.

Die Gröfse dieses stereoskopischen Effectes läfst sich unter bestimmten Annahmen leicht berechnen. Eine geeig-

nete Gröfse der brechenden Winkel ist etwa 20° für die Crown-, und 17° für die Flintprismen. Werden die Brechungsverhältnisse, etwa den Fraunhofer'schen Linien C und F entsprechend, angenommen

für roth	Crown	1,5268	Flint	1,6020
» blau	»	1,5360	»	1,6200,

so beträgt der Unterschied δ der Ablenkung für die rothen und blauen Strahlen in einem Prismenpaare 7'. Ist $2l$ der Abstand der Augen von einander, L ihr Abstand von den leuchtenden Puncten, so ist für ein kleines δ der »stereoskopische Effect«, d. h. die scheinbare gegenseitige Verschiebung der Puncte in der Sehrichtung, gegeben durch $d = \frac{L^2}{l} \sin \alpha$. Setzen wir den Augenabstand gleich 6 Cm., so beträgt also für $\frac{1}{2}$ Meter Bildabstand die Verschiebung etwa $1\frac{2}{3}$ Cm., auf 1 Meter gegen 7 Cm.

Die Anwendung der Prismen auf geeignet colorirte Bilder ist überraschend. Freilich besitzt man wohl keine Pigmente, deren Farbe soweit wie C und F auseinander liegt, und noch weniger solche von homogenem Lichte. Die Verschiebung wird also nicht ganz so grofs seyn und ist von farbigen Säumen begleitet, die übrigens viel weniger stören, als man erwarten sollte, vorzüglich wenn man einen weifsen Hintergrund vermeidet. Die roth und blauen Felder eines Schachbrettmusters treten deutlich stereoskopisch auseinander, die rothen Blumenblätter oder gelben Staubfäden einer Blume liegen über dem grünen Kelch, wenn die brechenden Kanten der Flintprismen nach innen gerichtet sind; die Umkehrung der Prismen ruft einen nicht weniger auffälligen unnatürlichen körperlichen Eindruck hervor. Dafs eine streng stereoskopische Erscheinung vorliegt, beweist die bei alternirendem Oeffnen der Augen auftretende Parallaxe, die scheinbare Verkleinerung des näheren Bildes und die scheinbare gegenseitige Bewegung bei seitlicher Verschiebung der Augen. Schlagend ist auch das Betrachten einer Reihe von gleich dicken Stückfarben, die man dicht neben einander gelegt hat, wobei dann beson-

ders der Contrast zwischen den gesehenen und mit der Hand betasteten Gegenständen bemerkenswerth ist.

Die stereoskopische Verschiebung giebt offenbar ein sehr einfaches Maafs für das mittlere Brechungsverhältnifs der von einem Pigment ausgesandten Lichtstrahlen. Sehr leicht kann man sich hierbei überzeugen, wie wenig die letztere mit der Reihenfolge der Farben im Spectrum übereinstimmt. Selbst das ausgezeichnete von Silbermann in Oel gemalte Sonnenspectrum erscheint mit den Prismen betrachtet keineswegs wie das wirkliche Spectrum als ein gegen seine wirkliche Ebene geneigter Streifen, sondern es bildet ein gewundenes Band mit einem vorderen Maximum etwa bei *C* und einem hinteren bei *G*, oder umgekehrt.

Im Allgemeinen geben natürlich den stärksten Effect volle, von Weifs möglichst freie Farben, doch ist noch ein anderes Moment von Einflufs. Nämlich gröfsere sehr gleichmäfsige Flächen bieten in ihrem Innern dem Auge zu wenige Anhaltspuncte, so dafs Figuren, die man aus buntem Papier zusammenklebt, weniger günstig sind, als mit dem Pinsel gemalte. Immer ist deutliche Sehweite nöthig.

Es ist klar, dafs auch ein einziges Prismenpaar vor einem Auge, während das andere Auge unbewaffnet ist, die beschriebene Wirkung geben mufs; in stereoskopischer Beziehung von halber Gröfse, und mit dem Nachtheile, dafs die farbigen Säume störender werden. Auch mit einem schwachen Flint-Prisma von 10 bis 20°, wenn man dasselbe, die brechende Kante vertical, vor ein Auge hält, gelingt es mit einiger Anstrengung die Bilder zu vereinigen und sie dann nach den Farben stereoskopisch zu sehen, — mir jedoch nur, wenn ich die brechende Kante nach *innen* halte, indem die Augen auf einen ferneren Punct als den Kreuzungspunct ihrer Axen accomodiren können, dagegen nicht auf einen näher liegenden. Ob diefs eine allgemeine Eigenschaft der Augen ist, weifs ich nicht.

Auch eine grofse nicht achromatische Convexlinse, durch welche man mit beiden Augen hindurchsieht, mufs offenbar weniger brechbare Farben eines Gemäldes vorn liegend

erscheinen lassen. In der That ist dieser Eindruck bei einer Linse von 1 Fuſs Brennweite ganz unverkennbar, wenn auch weniger stark als mit Anwendung der Prismen.

Hr. J. W. Albert in Frankfurt a. M. hat sich bereit erklärt, Prismen und einige Bilder für die beschriebene Erscheinung anzufertigen.

XI. *Ueber ein einfaches Mittel, die Ablenkung oder Zerstreuung eines Lichtstrahles zu vergröſsern; von F. Kohlrausch.*

Manchen Physikern, welche sich bemühen die von Christiansen und Kundt beschriebene anomale Dispersion in Körpern mit Oberflächenfarben zu beobachten, dürfte ein einfaches Mittel gelegen kommen, die schmalen Spectra der spitzen Prismen, welche man wegen der intensiven Färbung anwenden muſs, zu verbreitern. Dieses besteht darin, daſs man das Lichtbündel in einiger Entfernung (ein Meter oder mehr) hinter dem Prisma auf einen cylindrischen Convexspiegel auffallen läſst, dessen Axe dem Spalte parallel steht.

Die Gröſse der hierdurch entstehenden Zerstreuung läſst sich leicht überschlagen. Ist α der kleine Winkel des Prisma, m das Dispersionsverhältniſs, d. h. der Unterschied der Brechungsverhältnisse der am schwächsten und der am stärksten gebrochenen Strahlen, so ist die Oeffnung des zerstreuten Lichtes gleich $m\alpha$. Die Breite des Spectrums an dem Orte des Cylinderspiegels, dessen Abstand vom Prisma durch A bezeichnet werde, ist $b = m\alpha A$. Wenn nun r den gegen b groſsen Halbmesser des Spiegels bedeutet und das auf ihn auffallende Licht den Winkel φ mit der Spiegelnormale an dem Incidenzpunkte bildet, so ist

die Oeffnung des reflectirten Spectrums $\frac{2b}{r\cos\varphi} = \frac{2m\alpha A}{r\cos\varphi}$.
Um ein Beispiel zu geben, nehme ich ein Wasser- oder Alkoholprisma von 4°. Dieses giebt ein Spectrum von etwa 3 Bogenminuten, also in dem Abstand 1 Meter vom Prisma von ungefähr 1 Mm. Breite. Wird hier das Licht durch einen Cylinderspiegel von 10 Mm. Halbmesser reflectirt, so beträgt die Oeffnung des Spectrums ungefähr 10°, wenn die Reflexion nahe bei der Mitte des Spiegels stattfindet; durch schräge Incidenz läfst es sich bedeutend verbreitern.

Es wurde unter Anwendung von Sonnenlicht durch eine Linse von etwa 80 Cm. Brennweite ein deutliches Bild eines Spaltes auf einen Schirm entworfen, ein Alkoholprisma von 6 bis 7 Grad hinter die Linse gesetzt und nun an den Ort des Spectrums (eines schmalen Streifens mit schwacher Färbung) ein innen versilbertes Reagirglas gebracht, so dafs das Licht etwas schräg auffiel. Jetzt sah man nicht nur bei geeigneter Stellung des Auges in dem Spiegel brillante Farben, welche bei der Verschiebung des Auges in der Reihenfolge der Spectralfarben wechselten, sondern auf einem Schirm neben dem Spiegel zeigte sich ein breites Spectrum, freilich nicht mit reinen Farben. Die Anwendung concentrirter Cyaninlösung anstatt des Alkohols liefs eine Anomalie der Dispersion deutlich erkennen.

Ein vollkommen cylindrischer Spiegel aus Metall oder etwa aufsen versilbertem Glase wird die Reinheit der Erscheinung bedeutend erhöhen und sie zu Messungen verwendbar machen. Fiele auf das Prisma ein unendlich schmales Bündel parallelen Lichtes, so müfste das am Cylinderspiegel reflectirte Licht auf einem Schirm, oder mit einem auf Unendlich eingestellten Fernrohr gesehen, ein reines Spectrum geben. Aber ein so schmales Bündel ist schwierig herzustellen, schon wegen der Beugungserscheinungen an engen Spalten. Zum Zwecke messender Versuche mufs man jedenfalls auf zwei Spalte greifen, wobei die nöthige Lichtintensität durch eine Convex- und eine stärkere Concav-Cylinderlinse, vor dem Spalt confocal aufgestellt, her-

zustellen ist. Die Linse zwischen Prisma und Cylinderspiegel bringt die eigenthümliche Schwierigkeit mit sich, dafs die von der Linsenöffnung herrührende Zerstreuung des Lichtes sich mit der durch den Cylinderspiegel bewirkten vermischt und daher ein reines Spectrum unmöglich macht.

Ich habe übrigens als eine nützliche Anwendung des Verfahrens besonders die Bestimmung von Brechungsverhältnissen gasförmiger Körper im Auge, bei denen von der Dispersion abgesehen werden kann. Werden hier zur Hervorbringung eines schmalen Lichtbündels zwei Spalte angewendet und zur Beobachtung ein um die Axe des Cylinderspiegels drehbares Fernrohr mit Theilkreis, wie an den bekannten Spectrometern, so mufs bei hinreichend grofsem Gesichtsfeld ein helles Bild im Fernrohr entstehen, auf dessen Mitte man einstellen kann. Ein Luftprisma von 145°, wie das von Dulong gebrauchte, giebt eine Ablenkung von etwa 6', also auf 1 Meter Abstand eine Verschiebung des Bildes von fast 2 Mm. Dieser entspricht auf einem Cylinderspiegel von 10 Mm. Halbmesser eine Ablenkung von 20°. Um das 200fache der directen Ablenkung wird also die Einstellung des Fernrohres von derjenigen bei luftleeren Prisma abweichen.

Ich mufs mich leider auf den *Vorschlag* dieser Messungen beschränken, da mir zur Zeit Einrichtungen und Mufse zu denselben fehlen.

Zürich, April 1871.

XII. *Nachtrag zum Aufsatz: »Ueber die anomale Dispersion der Körper mit Oberflächenfarben* [1]*);* *von A. Kundt.*

In der Mittheilung: »Ueber die anomale Dispersion der Körper mit Oberflächenfarben« habe ich den Versuchen

1) Diese Annalen CXLII, 163.

Betrachtungen vorausgeschickt, die mich selbst zur Auffindung der anomalen Dispersion bei einer Reihe von Körpern geführt haben. Da eine genaue Einsicht in die optischen Eigenschaften der betreffenden Medien erst durch ausgedehntere Versuche gewonnen werden kann, so glaubte ich die Gesichtspunkte und Ideen, die mich geleitet hatten, darlegen zu sollen, selbst auf die Gefahr hin, dafs dieselben durch spätere Versuche nicht unerhebliche Modificationen erfahren möchten.

Ich habe in meiner Mittheilung die Vermuthung ausgesprochen, dafs anomale Dispersion und Oberflächenfarbe in nahester Beziehung zu einander stehen, und voraussichtlich alle Körper mit Oberflächenfarben, wenn man sie geeignet untersuchen könnte, keine ganz regelmäfsige Dispersion zeigen würden. Es liegt aber auf der Hand, dafs wenn es sich ergeben sollte, dafs den Medien, die anomale Dispersion zeigen, aufser der Oberflächenfarbe noch andere *besondere* optische Eigenschaften zukommen, diese letzteren für eine Erklärung wenigstens nicht von vornherein zu ignoriren sind.

Es läfst sich nun in der That mit grofser Wahrscheinlichkeit behaupten, dafs *sämmtlichen* von mir untersuchten Körpern, die anomale Dispersion und Oberflächenfarbe zeigen, noch eine andere optische Eigenthümlichkeit gemeinsam ist, nämlich *Dichroismus*.

Fuchsin
Anilinblau
Anilinviolet
Anilingrün
Murexid
Cyanin
Uebermangansaures Kali

sind deutlich und stark dichroitisch.

Man überzeugt sich hiervon, indem man die Lösungen in sehr dünnen Schichten auf Glasplatten auskrystallisiren läfst, und unter dem Mikroskop auf Dichroismus untersucht. Der Dichroismus verräth sich übrigens für das blofse Auge gewöhnlich schon dadurch, dafs die dünnen Schichten

auf den Glasplatten im durchfallenden Licht an verschiedenen Stellen verschieden gefärbt erscheinen, selbst wenn man keine merklich verschiedene Dicke der Stellen verschiedener Färbung erkennen kann.

Da nun Carmin und Indigcarmin gleichfalls, in dünnen Schichten angetrocknet, an verschiedenen Stellen verschiedene Farbennüancen zeigen, so kann man wohl vermuthen, dafs diese Substanzen, wenn man sie in kleinen Krystallen erhielte (was mir nicht gelang), ebenfalls Dichroismus zeigen würden.

In einem Krystall der fraglichen Medien wird also im Allgemeinen ein weifser Strahl in zwei Strahlen durch die Brechung zerlegt, die aufser der verschiedenen Ablenkung verschiedene Färbung zeigen. Es kann dabei sehr wohl der weniger gebrochene Strahl hauptsächlich die Strahlen kürzerer, der andere die längerer Wellenlänge enthalten. Ob nun die Molecüle von dem Dichroismus und dem Vermögen, gewisse Strahlen stark zu reflectiren, welche beide Eigenschaften sie haben, wenn sie zu einem Krystall geordnet sind, hinüber nehmen können, wenn sie in Lösung sind, und ob sie in Folge dessen anomale zeigen, von der der ordinäre oder extraordinäre Strahl im festen Krystall einzeln vielleicht gar nichts verräth? Bemerkenswerth ist in dieser Hinsicht jedenfalls, dafs ich bei Carmin, Indigcarmin und übermangansaurem Kali die anomale Dispersion nur wahrnehmen konnte, wenn die Substanzen als Brei, also als Lösung mit suspendirten kleinen festen Theilchen, angewendet wurde. Ich stelle indefs keinerlei bestimmte Ansichten auf; es war nur meine Absicht, nachträglich meiner Mittheilung hinzuzufügen, dafs bei den meisten der dort erwähnten Körper Dichroismus nachweisbar, und für die übrigen derselbe wahrscheinlich ist.

Dafs auch die sämmtlichen Körper starke und charakteristische Absorptionserscheinungen zeigen, wenn sie mit dem Spectroskop untersucht werden, braucht wohl kaum erwähnt zu werden.

Anlangend das Carthamin, welches in Vorstehendem nicht

erwähnt wurde, habe ich nachzutragen, daſs bei einer zweiten Probe von reinem Carthamin, die ich erhielt, es mir nicht gelang anomale Dispersion zu erkennen. Es war daher vermuthlich die erste Probe, von der ich Nichts mehr besitze, überhaupt kein Carthamin, oder es war dasselbe stark mit anderen Substanzen verunreinigt.

Schlieſslich will ich noch bemerken, daſs als ich zwischen eine Linse und eine Glasplatte einen Tropfen Anilinblau brachte, die Ordnung der Farben in den Newton'schen Ringen von den gewöhnlichen nicht abwich.

Es beweist dieſs, daſs die Strahlen, welche die kürzere Wellenlänge in der Luft haben, auch in der Lösung selbst noch die kürzere Wellenlänge besitzen, wenngleich der Brechungsexponent für sie geringer seyn kann, als für irgend einen Strahl von gröſserer Wellenlänge. So lange es sich hauptsächlich um Versuche handelt, dürfte daher, abgesehen von anderen Gründen, die directe Methode der Brechung durch ein Prisma Vorzüge haben vor Interferenzversuchen zur Ermittlung der anomalen Dispersion. Ob später nicht vielleicht die von Wernicke angegebene und benutzte Methode zur Untersuchung der Dispersion undurchsichtiger Körper [1]) mit Vortheil zu verwenden sey, muſs zur Zeit dahin gestellt bleiben.

Würzburg den 26. April 1871.

1) Diese Annalen Bd. CXXXIX, p. 132.

XIII. *Ueber die Schmelzung bleierner Geschosse durch Aufschlagen auf eine Eisenplatte; von Eduard Hagenbach.*

Im Juni des letzten Jahres habe ich eine kurze Notiz [1]) publicirt über die Erklärung einer durch Anfschlagen bewirkten Schmelzung bleierner Geschosse. Ich kam damals zu dem Resultate, dafs dabei fast alle lebendige Kraft in die Wärme umgesetzt wird, welche zur Erwärmung und Schmelzung des Bleis nothwendig ist. Hr. Bodynski [2]) tritt dieser meiner Behauptung entgegen und sucht durch Rechnung zu zeigen, dafs die Umsetzung der lebendigen Kraft des bewegten Geschosses in Wärme dazu ausreichen würde, *fast zehn* solcher Gewehrkugeln zu schmelzen; nach ihm wird somit bei weitem der kleinste Theil der lebendigen Kraft zur Erwärmung und Schmelzung des Bleis verwendet. Was ist der Grund dieser von meiner Ansicht so sehr abweichenden Behauptung des Hrn. Bodynski? Antwort: Mein verehrter Herr Kritiker hat Maafse und Gewicht verwechselt, somit bei der Rechnung nach Metermaafs versäumt mit $9^m,81$ zu dividiren; es ist also ganz natürlich, dafs er eine *fast zehn* mal so grofse Zahl gefunden hat.

Ich weifs sehr wohl, dafs mein Versuch nur ein ganz roher ist, und dafs gegen mehrere Angaben Einwendungen zu machen sind. Wenn aber auch an den willkührlichen Annahmen innerhalb der Gränzen zulässiger Wahrscheinlichkeit einiges geändert wird, so bleibt doch das Wesentliche der am Ende meiner Notiz hingestellten Behauptungen stehen.

Bei dieser Gelegenheit füge ich bei, dafs mein Freund und College Hr. Prof. Aug. Socin in Basel, der während des letzten Krieges ein Militärspital in Karlsruhe dirigirte, mir mehre aus Wunden extrahirte Geschosse zeigte, an

1) Diese Annalen Bd. 140, S. 486.

2) Diese Annalen Bd. 141, S. 594.

welchen theils Schmelzwirkungen, theils irisirende Farben zu sehen waren, die beide auf eine bedeutende Wärmeentwicklung bei Aufschlagen auf Knochen schliefsen lassen.

Basel im Mai 1871.

Nachtrag.

Nachdem obige Zeilen schon geschrieben waren, habe ich durch nähere Erkundigungen erfahren, dafs die Geschwindigkeit des betreffenden Geschosses aus dem umgeänderten Infanteriegewehr grofsen Calibers der schweizerischen Miliz besser zu 350 als zu 320 Meter angenommen wird. Es ergiebt diefs dann für die Wucht (lebendige Kraft) die Zahl von 250 Kilogrammmetern oder 0,59 Wärmeeinheiten. Es rechtfertigt sich die Annahme dieser gröfseren Geschwindigkeit auch aus dem Umstande, dafs im geschmolzenen Blei, das sehr heftig nach allen Seiten hin spritzt, noch ziemlich viel Wucht zurückbleiben mufs. — Ueber eine Reihe von Versuchen, die in den letzten Tagen Hr. Prof. Socin gemeinschaftlich mit mir über Deformation und Schmelzung von Geschossen beim Aufschlagen auf harte Körper so wie beim Eindringen in Weichtheile angestellt hat, wird er selbst gehörigen Ortes berichten.

Basel, 19 Mai 1871.

XIV. *Eine neue Methode, die Sonne spectroskopisch zu beobachten; von P. Secchi in Rom.*

(Aus einem Schreiben des Hrn. Dr. Schellen).

Cöln, 11. Mai 1871.

Die Methode besteht im Wesentlichen darin, dafs ein Prismensystem *à vision directe* in geeigneter Entfernung so *vor* den Spalt des gewöhnlichen Spectroskopes aufgestellt wird, dafs ein unreines aber weit ausgedehntes Spectrum

der Sonne auf den Spalt fällt. Man sieht dann bei richtiger Einstellung in dem Sehfelde des letzteren Spectroskopes ein sehr scharfes Bild der Sonne. Die Flecke erscheinen darin deutlicher, als bei Anwendung eines farbigen Glases. Die Ränder sind sehr scharf und selbst frei von der störenden Einwirkung der bewegten Luft. Die Protuberanzen geben sich durch ihre glänzenden Linien sofort zu erkennen; ihre Höhe läfst sich ohne Mühe messen und in Theilen der Linienabstände des Spectrums abschätzen.

Stellt man die Linie C an den Sonnenrand, so sieht man die Conturen der Protuberanzen rings um die Flecke sehr schön und die *kraterförmige* Gestalt der letzteren tritt mit einer überraschenden Deutlichkeit hervor; ebenso zeigen sich die Fackeln sehr klar. Nur darf man den Spalt nicht zu weit öffnen, weil das Licht dann zu glänzend wird und die Flecke verwaschen erscheinen.

Die Erklärung dieser Erscheinung ist einfach folgende: Das Bild des auf den Spalt fallenden unreinen Spectrums besteht aus unzählig vielen übereinander gelagerten Kreisen vor allen Geraden der Brechbarkeit. Nimmt man hiervon eine bestimmte Stelle heraus und analysirt diese durch das zweite Prismensystem, so müssen sich die einzelnen Bilder wieder trennen und die Discontinuität derselben läfst das einzelne Bild in voller Deutlichkeit hervortreten [1]).

1) Hr. Dr. Schellen bemerkt hiezu: Ich beobachte mit einem 4zölligen Fraunhofer und einem Merz'schen zusammengesetzten Spectroskop von starker Dispersion die Protuberanzen täglich, wenn die Sonne scheint. Der trübe Himmel der letzten Tage hat mir noch nicht erlaubt, die Methode Secchi's zu versuchen: indessen ist nicht zu zweifeln, dafs die Entdeckung richtig ist und verdient, in weiteren Kreisen bekannt zu werden.

XV. *Einige Bemerkungen zu Hrn. Thomsen's Versuchen über die specifische Wärme wässriger Lösungen; von A. Wüllner.*

Im dritten Hefte dieses Jahres theilt Hr. Julius Thomsen eine großse Anzahl Bestimmungen von specifischen Wärmen wäßseriger Lösungen mit. In der Einleitung zu seiner Mittheilung hält derselbe es für angemessen, seine Untersuchung damit zu motiviren, daſs die früheren von den Hrn. Schüller, Andrews und Person mitgetheilten Versuche nach einer Methode angestellt seyen, welche selbst bei sorgfältiger Ausführung keine genauen Resultate zu geben vermöge.

Obwohl die Versuche des Hrn. Schüller in meinem Laboratorium angestellt sind, so würde mich diese Ansicht des Hrn. Thomsen doch nicht zu der geringsten Aeuſserung veranlassen; was mich zu einigen Bemerkungen zwingt, sind dessen Ausführungen über die Correction wegen des Einflusses der Temperatur der Umgebung auf jene des Calorimeters, und die Art, wie mein Name da hineingezogen wird. Zwar sollten auch diese Bemerkungen überflüssig seyn, da dieser Gegenstand oft genug, noch neuerlich in Folge der Discussion zwischen den HH. Pape und Regnault, in diesen Annalen behandelt ist; aber wenn selbst diejenigen, welche eine Frage bearbeiten, sich nicht die Mühe geben die früheren Abhandlungen zu beachten, so kann man es den Lesern der Thomsen'schen Mittheilung nicht zumuthen, daſs sie zur Prüfung der Behauptung des Hrn. Thomsen auf die frühere Literatur zurückgehen.

Hr. Thomsen behauptet, die Correction für den Einfluſs der Lufttemperatur aufs Calorimeter lieſse sich schwierig genau machen, weil man nicht mit Sicherheit den Punkt bestimmen könne, wo die Temperatur des eingetauchten Körpers sich mit derjenigen des Wassers ausgeglichen habe. Ein Blick auf die Details der Versuche zeige das deutlich.

Da Hr. Schüller nicht die zur Berechnung der Versuche nöthigen Einzelnheiten mittheile, sondern nur anführe, dafs er dieselbe Methode wie Hr. Wüllner anwende, so müsse er auf die Abhandlung des Hrn. W. in diesen Annalen Bd. 133 zurückgehen, wo die Berechnung dieser Correction für einen einzelnen Versuch mit den nöthigen Details angeführt sey (Seite 297). Hr. Thomsen referirt dann den erwähnten Versuch, bei welchem ich gezeigt hatte, dafs die an dem beobachteten Maximum anzubringende Correction 0°,002, also fast vollständige Compensation erreicht sey, hält es für eine Hypothese, dafs die Temperatur des Körpers mit dem 11 Intervall nach dem Eintauchen jener des Calorimeters gleich geworden, und behauptet dann, dafs die Correction unbedingt nach falschen Principien berechnet sey. Zum Erweise dessen rechnet er die Correction, wie sie nach seiner Ansicht gerechnet werden mufs, und findet die an dem Maximum anzubringende gleich 0°,02, also 10 mal gröfser, wie ich sie berechnet hatte.

Was nun zunächst die letztere Behauptung betrifft, so würde Hr. Thomsen das Unzutreffende derselben sofort erkannt haben, wenn er sich die Mühe gegeben hätte, das Princip der Methode, nach welcher ich die Correction berechnet habe, aufzusuchen, oder auch nur die Abhandlung des Hrn. Pfaundler, auf welche ich mich dort beziehe, nachzusehen. Denn die Methode, nach welcher die Correction von mir berechnet ist, es ist, wie ich an jener Stelle hervorhob, die Regnault'sche, ist genau jene, welche auch Hr. Thomsen zum Erweise der Unrichtigkeit meiner Rechnung anwendet. Man berechnet die Temperaturcorrection für jedes Intervall von 20 Secunden unter der Voraussetzung, dafs während dieser kurzen Zeit die Temperatur constant und gleich der mittleren des Intervalls gewesen, und bildet die Summe aller einzelnen Correctionen. Dafs Hr. Thomsen statt der von mir gerechneten eine 10 mal gröfsere Correction findet, liegt daran, dafs er statt der von mir angegebenen Zahl willkührlich eine andere einsetzt, und dafs er, anstatt genau zu rechnen, nur einen Ueberschlag

macht. Ich sage, Seite 298 meiner Abhandlung ausdrücklich, dafs von der 12. Beobachtung an die Temperatur regelmäfsig um etwa 0°,003 in jedem Intervall sinke, Hr. Thomsen setzt statt dessen 0°,004, wohl deshalb, weil bei der Beobachtung 17.20" irrthümlich 24,20 anstatt 24,205 — steht. Aber selbst mit der von Hrn. Thomsen angenommenen Zahl würde die Correction nicht die von Hrn. Thomsen berechnete, sondern die am Maximum anzubringende Correction würde 0°,015, also immer erst drei viertel der Thomsen'schen.

Der eigentliche Einwurf, den Hr. Thomsen gegen die Möglichkeit der Berechnung der Correction erhebt, man wisse nicht, wann der eingetauchte Körper die Temperatur des Calorimeters angenommen habe, ist schon durch die Abhandlungen der HH. Regnault (diese Annalen Bd. 122) und Pfaundler (Bd. 129) widerlegt; es genügt deshalb die Bemerkung, dafs es bei dieser Berechnung der Correction gar nicht darauf ankommt zu wissen, wann die Gleichheit der Temperaturen eintritt, sondern darauf, die Beobachtungen so lange fortzuführen bis diese Gleichheit sicher eingetreten ist. Das aber erkennt man an dem Gange der Temperatur unzweideutig, indem ein in jedem Zeitintervall gleiches Sinken der Temperatur erst dann eintritt, wenn der Körper keine Wärme mehr an das Calorimeter abgiebt. Nimmt man eine Temperatur als Endtemperatur, nachdem man einige Intervalle das constante Sinken der Temperatur beobachtet hat, so hat bei dieser der Körper sicher die Temperatur des Calorimeters; ob er sie schon eine zeitlang gehabt hat, dafs ist bei dieser Methode der Correctionsberechnung ohne Einflufs, und das ist gerade ihr Vorzug.

Welchen Zweck Hr. Thomsen bei seinen Bemerkungen verfolgt hat, ist mir unklar. Ich verstehe es wohl, dafs jemand frühere Versuche und andere Methoden kritisirt und als ungenau darzustellen sucht, wenn er nach seiner Methode Resultate erhält, welche von den früheren erheblich abweichen. So würde ich es sehr wohl verstanden haben, wenn Hr. Thomsen in diesen Annalen eine gründliche

Kritik der Versuche der HH. Favre und Silbermann gegeben hätte, deren Resultate von den seinigen beträchtlich abweichen [1]). Die Versuche des Hrn. Schüller dagegen stimmen mit denen des Hrn. Thomsen so nahe überein, wie es bei derartigen Versuchen nur bei der sorgfältigsten Ausführung möglich ist, die gröfste von Hrn. Thomsen angegebene Abweichung beträgt etwa 2 Proc. des für die specifische Wärme erhaltenen Werthes. Hr. Thomsen schätzt zwar die von ihm erreichte Genauigkeit zu 0,2 Proc.; indefs ohne auf die Versuche desselben an dieser Stelle näher einzugehen, kann ich doch nicht verhehlen, dafs mir das Maafs für die Genauigkeit der von Hrn. Thomsen erhaltenen Resultate der Grad der Uebereinstimmung seiner Zahlen mit denen des Hrn. Schüller bietet.

Aachen, den 2. Juni 1871.

1) Eine solche Kritik der Versuche von Favre und Silbermann ist auch nicht in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1869 S. 710 enthalten, auf welche Hr. Thomsen S. 540, Bd. 140 dieser Annalen verweist. Hr. Thomsen stellt dort nur seine Zahlen mit denen der anderen Beobachter zusammen, um die Unrichtigkeit der letzteren nachzuweisen.

Preisaufgabe der Fürstlich Jablonowski'schen Gesellschaft in Leipzig für das Jahr 1874.

»Das Problem der elektrischen Vertheilung auf einem Conductor von gegebener Gestalt ist durch die bisher in Anwendung gebrachten Methoden nur in verhältnifsmäfsig wenigen Fällen zur definitiven Lösung gelangt oder einer solchen zugänglich geworden. Um die genannten Methoden ihres speciellen Charakters zu entkleiden und wo möglich auf ein allgemeineres Niveau zu erheben, scheint es zunächst wünschenswerth, wesentlich neue Fälle in den Kreis der Untersuchungen hineinzuziehen. Demgemäfs stellt die Gesellschaft folgende Preisaufgabe:

Auf einem Rotationskörper, dessen Meridian durch die Lemniscate (Cassini'sche Curve)

$$(x^2+y^2)^2 - 2a^2(x^2 - y^2 = b^4 - a^4$$

dargestellt ist, soll die Vertheilung der Elektricität unter dem Einflusse gegebener äufserer Kräfte ermittelt werden.

Die Beantwortung des Specialfalles $a = b$ würde durch die Methode der reciproken Radien (Methode der sphärischen Spiegelung) auf den Fall eines Hyperboloids reducirbar, und für die Erlangung des Preises *unzureichend* seyn. (Preis 60 Ducaten.)«

Die Preisbewerbungsschriften sind in *deutscher*, *lateinischer* oder *französischer* Sprache zu verfassen, müssen *deutlich* geschrieben und *paginirt*, ferner mit einem *Motto* versehen und von einem versiegelten Zettel begleitet seyn, der auswendig dasselbe Motto trägt, inwendig den Namen und Wohnort des Verfassers angiebt. Die Zeit der Einsendung endet mit dem Monat November 1874; die Adresse ist an den Secretär der Gesellschaft zu richten. Die Resultate der Prüfung der eingegangenen Schriften werden jederzeit durch die Leipziger Zeitung im März oder April bekannt gemacht.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1871. ANNALEN №. 6.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXLIII.

I. *Ueber die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze und den Zusammenhang von optischer und chemischer Lichtabsorption;*

von Carl Schultz-Sellack.

Die Haloidverbindungen des Silbers, welche mit so vielen anderen Substanzen die Fähigkeit durch Licht verändert zu werden theilen, sind dadurch ausgezeichnet, dafs sie durch Licht photographisch erregt werden, d. h. das Vermögen erhalten, Quecksilberdampf aus der Luft oder entstehendes Silber aus einer sauren Reductionsmischung anzuziehen [1]), und zwar gemäfs der Intensität der Belichtung. Die Entstehung eines solchen aus Quecksilber- oder Silbertheilchen bestehenden Bildes bezeichnet man als *Entwicklung*. Die photographische Erregung ist anscheinend stets mit der chemischen Veränderung der Substanz verknüpft, sie ist aber nachweisbar, bevor die chemische Zersetzung durch Farbenänderung oder auf andere Weise bemerkbar wird. Mittelst des photographischen Verfahrens läfst sich deshalb die Veränderung der Silberhaloidsalze durch die verschiedenen Farben des Spectrums am besten untersuchen. Man mufs dabei voraussetzen, dafs die stärkere photographische Erre-

1) Bei Anwendung von neutralen oder alkalischen Silberreductionsmischungen setzen sich die Silbertheilchen auch an die nicht belichteten Theile ab.

2) Es wurde im Folgenden das gebräuchliche Collodiumverfahren angewendet: mit gelösten Haloidsalzen versetztes Collodium auf eine Glasplatte gegossen, die erstarrte Schicht in eine Silberlösung getaucht, und auf der belichteten Platte das Bild durch gesäuerte Eisenvitriollösung entwickelt.

gung der stärkeren chemischen Zersetzung entspricht; da die photographische Erregung ein Maximum hat, von welchem an sie wieder abnimmt, so kann diese Annahme nur bis zum Eintritt der sogenannten »Solarisation« gerechtfertigt seyn. Für die verschiedenen Silberhaloidsalze kann man überdiefs aus der verschiedenen photographischen Erregung nicht ohne weiteres auf den Grad ihrer chemischen Zersetzung schliefsen.

Die Frage nach der gesammten chemischen Wirkung der verschiedenen Strahlen des Spectrums kommt hier, wo die verschiedenen Substanzen nur in sehr dünner Schicht [1]) angewendet werden können, nicht in Betracht. Diese Frage ist übrigens durch die Versuche von **Bunsen** und **Roscoe** auch für die Lichtwirkung auf Chlorknallgas durchaus nicht gelöst worden. Es wird wohl gewöhnlich angenommen, dafs die von diesen Forschern gegebene Curve der chemischen Intensität des Spectrums die relativen chemischen Wirkungen angiebt, welche die verschiedenen Farben mit der Intensität, die sie im Sonnenlicht haben, auf Chlorknallgas überhaupt ausüben können. Diefs ist jedoch durchaus nicht der Fall, wenigstens nicht für die schwächer brechbaren Strahlen von Blau an. Während die chemische Intensität des weifsen Tageslichtes nach den Untersuchungen von **Bunsen** und **Roscoe** durch eine Chlorknallgasschicht von etwa 180^{mm} auf $\frac{1}{10}$ reducirt wird, werden Hellblau und besonders Grün und Gelb des Spectrums durch eine solche Schicht und selbst durch mehrfach so lange Chlorknallgasschichten augenscheinlich wenig geschwächt. Der violette Theil des Spectrums wird also bei den von **Bunsen** und **Roscoe** angewendeten Dimensionen des Apparates fast völlig absorbirt, der grüne und gelbe in ganz geringer Menge. Eine chemische Intensitätscurve des Spectrums, welche die Gröfse der chemischen Wirkung auf Chlorknallgas angiebt, die durch Absorption eines *gleichen Bruchtheils der Intensität* der verschiedenen Farben entsteht, würde also *auf der we-*

1) Die Silbersalze in der Collodiumhaut würden als cohärente Schicht eine Dicke von etwa $\frac{1}{1000}^{mm}$ haben.

niger brechbaren Seite des Spectrums ganz anders verlaufen, die Ordinate von *D* würde vielleicht nicht kleiner seyn als die von *G*, und die Curve sich mehr an die Wärmeintensitätscurve anschliefsen.

Ich habe früher angegeben[1]), wie sich die Haloidverbindungen des Silbers, Chlor-, Brom-, Jodsilber, geschmolzen als glasklare Massen erhalten lassen; in diesem Zustande werden sie durch Licht nur langsam verändert und sind besonders geeignet zur Untersuchung der optischen Absorption. Die optische Absorption enthält zugleich die chemische Absorption; denn die Strahlen, welche eine chemische Veränderung bewirken, werden, wie zuerst Draper gezeigt hat, absorbirt, und da Lichtstrahlen und chemische Strahlen gleicher Brechbarkeit untrennbar sind, wird auch die Lichtwirkung entsprechend geschwächt. Dagegen könnte man wohl annehmen, dafs gewisse Farben optisch stark absorbirt werden, ohne eine chemische Veränderung der Substanz zu bewirken.

Bei den Silberhaloidverbindungen ist diefs nicht der Fall. *Alle Farben, welche von diesen Stoffen in der Dicke von einigen Millimetern merklich optisch absorbirt werden, bewirken Zersetzung*; *die Lichtabsorption ist stets mit chemischer Zersetzung verknüpft.* Die Gröfse der chemischen Zersetzung scheint im allgemeinen annähernd, ist aber durchaus nicht immer der optischen Absorption proportional. Das der Linie *G* nach *F* hin benachbarte Licht des Spectrums wird von Jodsilber *optisch* schwach absorbirt, und wirkt *photographisch* am intensivsten; das der Linie *G* nach *H* hin benachbarte Licht wird von Jodsilber *optisch* am stärksten absorbirt, wirkt aber *photographisch* weniger stark. Der kleine absorbirte Bruchtheil des Lichtes zwischen *G* und $\frac{1}{8}GF$ hat also dieselbe chemische Wirkung wie das fast völlig absorbirte Licht zwischen *G* und $\frac{1}{4}GH$. Vorausgesetzt, dafs die mittlere Intensität des Lichtes auf beiden Seiten zunächst *G* nicht sehr verschieden ist, kann man aus dem Vorangehenden schliefsen: dafs im allgemeinen nur ein

1) Pogg. Ann. Bd. 139, S. 182.

Theil der lebendigen Kraft des absorbirten Lichtes in Chemismus umgesetzt wird, und dafs dieser in Chemismus umgesetzte Bruchtheil des absorbirten Lichtes von der Wellenlänge abhängig ist.

Die photographische Erregung findet bekanntlich nur bei grofser Lichtintensität momentan statt, bei kleinerer Lichtintensität beginnt sie erst nach längerer Zeit. Ein Gegenstand, dessen Theile verschieden hell sind, liefert deshalb bei verschieden langen Expositionszeiten nicht etwa ähnliche, gleichmäfsig intensivere Bilder, sondern bei kurzer Expositionszeit haben die weniger hellen Theile noch gar nicht gewirkt, erst bei längerer Expositionszeit tritt eine Wirkung derselben hervor. Diese Erscheinung wird in der Praxis als »Unterexposition« bezeichnet; sie erschwert die Herstellung sogenannter Augenblicksbilder und bedingt deren Mangelhaftigkeit. Die relative photographische Wirkung verschiedener Lichtintensitäten ist überdiefs auch noch von der absoluten Intensität abhängig. Die Empfindlichkeit der Silbersalze für die verschiedenen Farben des Spectrums ist aufserordentlich verschieden; es werden deshalb nach den Versuchen von Müller [1]) je nach der Belichtungszeit, mit derselben empfindlichen Platte verschieden ausgedehnte Bilder des Sonnenspectrums erhalten.

Die folgenden Versuche wurden angestellt um zu ermitteln: 1) für welche Farben des Spectrums die Empfindlichkeit zu constatiren ist bei möglichst langer Exposition, 2) das Verhältnifs der quantitativen Wirkung der verschiedenen Farben für die verschiedenen Silberhaloidsalze, wenn dieselben in annähernd gleich dicker Schicht unter gleichen Umständen belichtet werden. Die Vergleichung der quantitativen Wirkung auf verschiedenen Platten, d. h. der Menge Silberpulver, welche von den während gleicher Zeiten belichteten Schichten angezogen wird, ist immer nur annähernd, da die Beschaffenheit der Collodiumhaut, innerhalb deren durch Diffusion der wässrigen Silberlösung das Silberhaloidsalz sich bildet, und die Dauer des Entwick-

1) Pogg. Ann. Bd. 109, S. 151.

lungsprocesses nicht immer völlig übereinstimmend herzustellen sind.

Es wurde ein Spectralapparat mit Glasprisma angewendet, dessen Fernrohr ein Bild des Spectrums auf der empfindlichen Platte entwarf; der Spalt war möglichst fein. Die ultravioletten Strahlen waren schwach und nur bis *O* überhaupt wahrnehmbar. Für das Ultraviolett sind alle drei Silberhaloidsalze in ziemlich hohem Grade empfindlich, es handelt sich deshalb hauptsächlich um die Unterschiede der Wirkung des sichtbaren Theils des Spectrums. Die in der Fig. 1 Taf. III gegebenen Abbildungen der verschiedenen Spectrumphotographien geben ungefähr die Intensität der Wirkung der verschiedenen Farben an bei langer Expositionszeit (bis 20 Min.). Da aber beim Jodbromsilber z. B. das Violett solarisirt ist, d. h. in seiner photographischen Wirkung wieder geschwächt ist, wenn die Linie *E* eben erst zu wirken anfängt, so kann man die Wirkung auf Jodbromsilber eigentlich gar nicht durch ein einziges Bild veranschaulichen.

Die *Jodsilbercollodiumschicht* ist empfindlich von Ultraviolett bis $\frac{1}{8}GF$[1]); die *G* zunächst nach *F* hin liegenden Strahlen sind besonders stark wirksam. Das Bild dehnt sich nach *F* hin, auch bei sehr langer Exposition, nicht weiter aus; es zeigt aber alsdann der Theil des Spectrums von *G* bis über *H* hinaus die als »Solarisation« bezeichnete Verminderung der photographischen Wirkung.

Die photographische Erregbarkeit der Jodsilberschicht ist qualitativ gleich, mag dieselbe mit einem Ueberschufs von salpetersaurem Silber oder von Jodkalium behandelt worden seyn. In letzterem Falle mufs die Jodkaliumlösung rein von freiem Jod seyn und *vor* dem Exponiren durch Wasser abgewaschen werden. Der Grad der Erregbarkeit einer solchen mit Jodkaliumlösung behandelten Jodsilberschicht ist aber bedeutend geringer, so dafs die zehn- bis

1) Diese Bezeichnung bezieht sich auf den Punkt des Spectrums, welcher um den Bruchtheil des Abstandes beider Linien von der erstgenannten entfernt ist.

zwanzigfache Expositionszeit erforderlich ist, um ein gleich intensives Bild zu erhalten, wie bei der mit überschüssiger Silberlösung behandelten Schicht. Durch die Gegenwart von sogenannten *Sensibilisatoren* (Jodabsorbenten) wird diese geringe Empfindlichkeit nicht vermehrt; die Silberlösung scheint also eine eigenthümliche Wirkung auszuüben. Eine *trockene photographische Platte*, für deren Wirksamkeit die Gegenwart von Sensibilisatoren erforderlich ist, verhält sich in ihrer qualitativen Erregbarkeit durch das Spectrum ganz wie eine nasse Platte.

Die empfindliche Jodsilbercollodiumschicht, im reflectirten Licht gelblich weiſs, ist in der Durchsicht als trübes Mittel röthlich gelb, und absorbirt optisch stark bis zum Grün; eine dünne optisch ziemlich homogene Schicht Jodsilber wird durch Jodiren eines Glassilberspiegels erhalten. Solche Schichten von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{4}$ *D*-Wellenlänge Dicke erscheinen schwach schwefelgelb gefärbt, und zeigen im Spectroskop eine Absorptionsbande von *G* bis $\frac{1}{3}$ *GH*, von da an bis zum sichtbaren Ende des Spectrums eine bedeutende Schwächung des Lichtes; bei wenig gröſserer Dicke wird alles Licht über *G* hinaus vollständig absorbirt. Das Licht von *G* bis $\frac{1}{8}$ *GF* dagegen, welches Jodsilbercollodium *photographisch stark erregt*, wird nur *wenig absorbirt*. Photographirt man also einen Gegenstand auf Jodsilbercollodium und bringt vor der Linse der Camera eine solche dünne Jodsilberschicht an, so ist das annähernd homogene Licht *G* bis $\frac{1}{8}$ *GF* allein wirksam. Ich habe auf diese Weise Newton'sche Ringe, zwischen einer Planfläche und einer Convexlinse erzeugt, sehr scharf und bis zum 70. deutlich erkennbar photographirt. Zwar werden, wie schon Crookes[1]) gezeigt hat, durch Photographie auf Jodsilber von Interferenzringen eine bedeutend gröſsere Zahl sichtbar, als das Auge im weiſsen Licht unterscheidet, doch sind ohne das genannte Hilfsmittel die Unterschiede der Maxima und Minima sehr gering.

Das Jodsilber erstarrt geschmolzen zu einer glasklaren Masse, welche aber beim Erkalten meist rissig und trübe

1) *Phil. Mag.* [4] 6. 73.

wird und nur an einzelnen Stellen durchsichtig bleibt; die Farbe ist bei 2^{mm} Dicke kaum dunkler als die der dünnen Schichten von etwa 0^{mm},001. Die Absorption dieser Schicht ist bis $\frac{1}{6}GF$ bemerkbar, übereinstimmend mit der Gränze der photographischen Erregbarkeit. Für Violett von G an hat also Jodsilber einen aufserordentlich grofsen Absorptionscoëfficienten, und zugleich eine grofse photographische Erregbarkeit.

Die *Bromsilbercollodiumschicht* ist erregbar bis $\frac{1}{2}GF$, bei sehr langer Exposition bis nahe F. Die Erregbarkeit ist sehr viel geringer, vielleicht auf ein Zehntel von der des Jodsilbers zu schätzen; die Erscheinung der Solarisation trat, wenigstens bei der angewendeten Intensität, gar nicht ein.

Die Bromsilbercollodiumschicht erscheint bei gleichem Gehalt an Silbersalz viel weniger gefärbt als Jodsilbercollodium; in der Durchsicht ist sie mit schwach gelblicher Farbe durchsichtig, im reflectirten Lichte schön blau. Geschmolzenes Bromsilber ist hell bernsteingelb, in dickerer Schicht bedeutend intensiver gefärbt als Jodsilber; eine Schicht von 0^{mm},5 Dicke absorbirt das Licht jenseit G vollständig, eine dickere Schicht absorbirt bis gegen F hin. Das Bromsilber hat also einen sehr viel kleineren Absorptionscoëfficienten für Violett als das Jodsilber und zugleich eine viel schwächere photographische Erregbarkeit.

Die *Chlorsilbercollodiumschicht* wird vorzugsweise nur von Ultraviolett erregt, bei langer Exposition schwach bis $\frac{2}{3}HG$. Die Erregbarkeit ist noch schwächer als die des Bromsilbers.

Die Chlorsilbercollodiumschicht ist noch weniger gefärbt als das Bromsilbercollodium. Chlorsilber geschmolzen erscheint völlig farblos; in dünnen Schichten läfst es das ganze sichtbare Spectrum bis über H fast ungeschwächt hindurch, eine Schicht von 5^{mm} Dicke absorbirt aber deutlich bis $\frac{1}{2}HG$. Die schwache Lichtabsorption des Chlorsilbers trifft also mit schwacher photographischer Erregbarkeit zusammen.

Eigenthümlich verhalten sich die Mischungen von Jod-

und Bromsilber und Jod- und Chlorsilber, welche seit langer Zeit in der praktischen Photographie angewendet werden. Schon Draper [1]) hat mittelst des Daguerre'schen Processes gezeigt, dafs Jodbromsilber bis *E* photographisch erregbar ist. Durch sehr langes Belichten einer *Jodbromsilbercollodiumschicht* erhält man ein deutliches Bild von der Linie *E* und von einigen noch weiter nach *D* hin liegenden Linien; das Violett von *G* an ist alsdann, bei überwiegendem Jodgehalt, solarisirt und erscheint viel schwächer als Blau und Grün, während bei kürzerer Exposition das Violett bedeutend überwiegt. Reines Bromcollodium, welches für Grün durchaus keine Empfindlichkeit zeigt, erhält dieselbe durch einen äufsert geringen Zusatz von Jod; schon $\frac{1}{100}$ Jod läfst im Spectrum die Linie *F* deutlich erscheinen. Wenn man defshalb in einem gewöhnlichen photographischen Silberbade, welches Jodsilber gelöst enthält, eine Platte von reinem Bromcollodium badet, so eraält man stets das Bromjodsilberspectrum. Durch einen geringen Zusatz von Bromcollodium zu Jodcollodium tritt das Grün, bei gleicher Belichtungszeit, viel schwächer auf; am empfindlichsten für Grün scheint also die Schicht bei überwiegendem Bromgehalt zu seyn.

Das durch Schmelzen erhaltene Gemisch von Jod- und Bromsilber ist rothgelb gefärbt und absorbirt schon in dünnen Schichten das Licht bis über *F* hinaus vollständig. Auch das gefällte Jodbromsilber zeigt eine intensiv gelbe Färbung, während reines gefälltes Jodsilber und Bromsilber nur schwach gelblich gefärbt sind. Es fällt also auch bei der Mischung die Absorption mit der Gränze der photographischen Erregbarkeit zusammen.

Aehnlich verhält sich eine *Jodchlorsilbercollodiumschicht*; eine *Bromchlorsilbercollodiumschicht* zeigt nur die Empfindlichkeit von Bromsilber. Die Gegenwart von Fluorsilber im Silberbade habe ich ganz ohne Einflufs gefunden.

Bei den Haloidverbindungen des Silbers ist also die Lichtabsorption stets mit chemischer Zersetzung verknüpft.

1) *Phil. Mag.* [3] 26, 465.



Dieser Satz gilt auch für die ultrarothen Wärmestrahlen, welche keine merkliche chemische Wirkung ausüben und welche, wie ich früher gezeigt habe, auch nur eine sehr geringe Absorption durch die Silberhaloidsalze erfahren.

Bei hoher Temperatur färben sich die Silberhaloidsalze bedeutend dunkler, Brom- und Jodsilber tief schwarzbraun; es ist, wenn der aufgestellte Satz auch für höhere Temperaturen gilt, anzunehmen, dafs alsdann auch die photographische Erregbarkeit sich bis in das Roth des Spectrums ausdehnt. Das Daguerre'sche Verfahren, welches anscheinend ganz dieselben Resultate wie das Collodiumverfahren liefert, wäre vielleicht auch bei höherer Temperatur anwendbar und zur Entscheidung dieser Frage geeignet.

Dieser Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und chemischer Zersetzung findet wahrscheinlich bei allen lichtempfindlichen Substanzen statt; die Bezeichnung »chemische Strahlen« für die stärker brechbaren Strahlen des Spectrums hätte alsdann nur die Bedeutung, dafs die bekannten lichtempfindlichen Substanzen vorzugsweise diese Strahlen absorbiren. Auf die Reciprocität des chemisch wirksamen und des durchgehenden Lichtes hat schon Herschel aufmerksam gemacht nach Versuchen über das Bleichen von vegetabilischen Farbstoffen, und Draper [1]) nach Versuchen über die Zersetzung des oxalsauren Eisenoxyds.

Die directe Untersuchung der chemischen Wirkung des Spectrums auf die Silberhaloidsalze durch Beobachtung der Färbung ist bei Anwendung eines reinen Spectrums nur bei intensiver Sommersonne möglich. Die älteren Angaben Herschel's und Anderer über die Wirkung des Spectrums auf Jod- und Bromsilber sind wenig zuverlässig, da bei denselben kein homogenes Spectrum angewendet wurde. Die Färbung des Chlorsilbers findet nach Becquerel [2]) vorzugsweise im Ultraviolett statt und setzt sich schwach bis gegen *G* fort. Unter einer 5^{mm} dicken Schicht von geschmolzenem Chlorsilber wird empfindliches Chlorsilberpa-

1) *Phil. Mag.* [3] 26, 470.
2) *Ann. chim. phys.* [3] 22, 451.

pier auch bei langer Belichtung äufserst wenig gefärbt. Die Schwärzung des Chlorsilbers findet also nur innerhalb der Gränzen der photographischen Erregung statt; wahrscheinlich ist diefs auch für die übrigen Silberhaloidsalze der Fall.

Die wichtigsten Resultate der Untersuchung sind:

1. Die Curve der chemischen Intensität des Spectrums für Chlorknallgas, welche die relative chemische Wirkung angiebt, die die verschiedenen Farben *bei vollständiger Absorption* ausüben, verläuft anders als die Curve, welche die Beobachtungen von Bunsen und Roscoe direct wiedergiebt, und schliefst sich wahrscheinlich mehr der Wärmeintensitätscurve an.

2. Die Lichtempfindlichkeit, durch die photographische Erregung bestimmt, erstreckt sich beim Chlorsilber vom Ultraviolett bis $\frac{2}{3}HG$, beim Jodsilber bis $\frac{1}{8}GF$, beim Bromsilber bis $\frac{4}{5}GF$, beim Jodbromsilber und Jodchlorsilber bis über E hinaus.

3. Die Dunkelfärbung der dem Spectrum ausgesetzten Silberhaloidsalze findet beim Chlorsilber innerhalb der Ausdehnung der photographischen Erregbarkeit statt; wahrscheinlich auch bei den übrigen Haloidsalzen.

4. Bei den Silberhaloidsalzen ist die Lichtabsorption stets mit chemischer Zersetzung verknüpft. Eine merkliche Lichtabsorption üben die Silberhaloidsalze auf das Spectrum nur innerhalb der angegebenen Gränzen der photographischen Erregbarkeit aus.

5. Es wird nur ein kleiner Theil des absorbirten Lichtes in Chemismus umgesetzt; dieser Bruchtheil ist für verschiedene Farben verschieden, ist aber (nach 2) niemals Null.

6. Eine dünne Jodsilberschicht absorbirt das Licht, welches brechbarer ist als G, sehr stark, das Licht zwischen G und $\frac{1}{8}GF$ nur schwach, das letztere ist aber photographisch stark wirksam. Beim Photographiren auf Jodsilber wirkt defshalb die Einschaltung einer dünnen Jodsilberschicht

wie die Beleuchtung mit dem annähernd homogenen Licht *G* bis $\frac{1}{8}GF$.

7. Bei höherer Temperatur wird die Färbung der Silberhaloidsalze tief braun, es erstreckt sich die Lichtempfindlichkeit alsdann wahrscheinlich bis in das Roth des Spectrums.

8. Die Bezeichnung der stärker brechbaren Strahlen des Spectrums als *chemische Strahlen* hat nur insofern Bedeutung, als die bekannten lichtempfindlichen Substanzen vorzugsweise gerade diese Strahlen absorbiren.

II. *Oberflächenreinheit von Eiweifs- und Tanninschichten, und Anwendung in der Photographie; von Carl Schultz-Sellack.*

Auf der Oberfläche von Glas, welches längere Zeit an der Luft gelegen hat, schlägt sich der Wasserdampf beim Behauchen bekanntlich in Tröpfchen nieder, wenn aber die gereinigte Oberfläche des Glases von Wasser vollständig benetzt worden ist, so wird beim Eintrocknen auf der vertical gestellten Platte die Wasserschicht gleichmäfsig dünner, so dafs sie vor dem Verschwinden die Newton'schen Farben zeigt. Die getrocknete Platte schlägt aber beim Behauchen den Wasserdampf wieder in Tröpfchen nieder. Ein frisch gespaltenes Glimmerblatt condensirt, nach Haidinger's Beobachtung [1]), den Wasserdampf beim Behauchen als cohärente Schicht, welche die Newton'schen Farben zeigt, verliert aber diese Eigenschaft nach kurzer Zeit.

Ebenso wie eine vollkommen reine Oberfläche verhält sich die Schicht von Eiweifs, Gummi, Tannin oder Pflanzenextracten, welche man durch Eintrocknen der auf eine Glasplatte gegossenen Lösung dieser Stoffe erhält; eine solche

1) Wien. Akad. Ber. VIII. 246. (1852).

Schicht bewahrt die Eigenschaft der vollkommenen Benetzbarkeit auch beim Aufbewahren. Die **Newton**'schen Ringe erscheinen beim Behauchen auf einer mit Eiweifslösung (frisches Eiweifs in 20 bis 30 Theilen Wasser) überzogenen Glasplatte so schön und regelmäfsig, dafs der Versuch sich gut für Vorlesungen eignet. Vielleicht bedingt nur die Löslichkeit der genannten Stoffe in Wasser und der amorphe Zustand die Erscheinung.

In der Photographie werden die mit Eiweifs überzogenen Glasplatten statt gereinigter Glasplatten angewendet. Ebenso wird in der Photographie ein Ueberzug von Eiweifs, Gummi oder Tannin angewendet, um die getrocknete empfindliche Collodiumschicht brauchbar zu erhalten, zur Präparation der sogenannten *Trockenplatten.* Wenn man eine mit Wasser gewaschene empfindliche Jodsilbercollodiumschicht eintrocknen läfst, so setzt sich beim photographischen Entwicklungsprocefs das Silberpulver nicht nur an die belichteten Stellen an, sondern auch an andere Stellen, wo sich »Unreinigkeiten« auf die trockne Platte abgesetzt haben. So lange die Schicht feucht bleibt, wozu man einen Ueberzug von zerfliefslichen Salzen anwenden kann [1]), bleibt sie empfindlich. Durch Ueberziehen mit Eiweifs, Gummi, Tannin und ähnlichen Stoffen, welche man als *Sensibilisatoren* bezeichnet hat, bleibt die Schicht auch nach dem Trocknen für den photographischen Procefs brauchbar. Diese Ueberzüge wirken jedenfalls nicht sowohl chemisch als Jodabsorbenten, wie Hr. **Vogel** [2]) angenommen hat, sondern vielmehr dadurch, dafs sie die Oberfläche rein erhalten, und vielleicht zugleich noch durch ihre hygroskopischen Eigenschaften.

1) Spiller u. Crookes, *Phil. Mag.* [4] 7. 349.
2) Pogg. Ann. Bd. 125, S. 329.

III. *Studien über die Färbung der Rauchquarze oder sogenannten Rauchtopase;* *von Prof. Dr. A. Forster.*

Die im August 1868 am Tiefengletscher, im Canton Uri, entdeckte Krystallhöhle bildet wohl den grofsartigsten Fund an tiefschwarzen Bergkrytallen, sogenannte Morionen, der jemals gemacht worden ist. Aus diesem Grunde wird es wohl manche der Leser dieser Zeitschrift interessiren, einige nähere Angaben über die dort gefundenen Krystalle zu erhalten [1]). Ehe ich daher zur Besprechung meiner Versuche übergehe möge es mir gestattet seyn das folgende anzuführen.

Nach den Berechnungen von E. v. Fellenberg [2]) beträgt das Gewicht der in der Krystallhöhle des Tiefengletschers gefundenen schwarzen Krystalle 300 Centner. Derselbe Hr. Fellenberg hat die merkwürdigsten der gefundenen Krystalle untersucht und für jeden festgestellt: *a*) gröfste Länge, *b*) gröfsten Umfang, *c*) Gewicht, *d*) besondere Bemerkungen.

Um lange Umschreibungen der einzelnen Stücke zu umgehen, hatte Hr. v. Fellenberg, den originellen Gedanken, den einzelnen Krystallen besondere Namen zu geben, unter welchen ich dieselben hier anführen will.

1) *Der Grofsvater.* Länge: 69 Centimeter
Umfang: 122 »
Gewicht: 267 Pfund (à 500 Grm.).

Von ausgezeichnet schwarzer Farbe, spiegelglänzende Pyramidenflächen, je drei alternirende Flächen vorherrschend, eine einzelne Pyramidenfläche durch alten Bruch verletzt. Kanten des Prismas sehr wohl erhalten.

2) *Der König.* Länge: 87 Centim.
Umfang: 100 »
Gewicht; 255 Pfund.

1) Eine kurze Notiz darüber findet sich schon in d. Ann. Bd. 136, S. 637. *P.*
2) Mittheilungen der Berner Naturf. Gesellschaft 1868, S. 153.

Dieses ist der schönste, best erhaltene und in Bezug auf seine Länge, die Gleichwerthigkeit der prismatischen Flächen, die unverletzte Pyramide, die spiegelnden Flächen, kurz in Bezug auf ästhetische Vollkommenheit und kohlrabenschwarze Farbe nicht nur der vollkommenste Krystall dieses Fundes, sondern wohl bis jetzt ohne seines Gleichen.

3. *Carl der Dicke.* Länge: 68 Centm.
Umfang: 110 »
Gewicht: 210 Pfd.

Pyramidenflächen dunkel braunschwarz, scharfkantig in Ecken und Kanten. Prisma etwas heller. Trägt einen kleinen, am Prisma angewachsenen Zwilling.

4) *Der grofse Zweispitz.* Länge: 82 Centm.
Umfang: 71 »
Gewicht: 134 Pfd.

Dieses ist wohl das merkwürdigste Exemplar des ganzen Fundes, indem beide Pyramiden ausgebildet sind. Das Prisma ist vollkommen, zeigt nirgends eine Stelle, wo der Krystall könnte aufgewachsen gewesen seyn.

5) und 6). *Castor und Pollux.*
Länge: 72 Centm. resp. 71 Centm.
Umfang: 84 » » 77 »
Gewicht: 130 Pfd. resp. 125 Pfd.

Beide Krystalle sind fehlerfrei, von kohlschwarzer Farbe, herrlich spiegelnden Flächen, haarscharfen Kanten und beinahe gleichwerthigen Prismen.

Die Anführung dieser sechs Krystalle wird genügen um die Bedeutung des Fundes zu charakterisiren.

Im Ganzen wurden gefunden:

1) Cabinetsstücke = 100 Centner
2) Schleifwaare = 200 »

Die schönsten dieser Krystalle sind von dem Berner Hrn. F. Bürki angekauft und dem Berner Museum geschenkt worden. Nähere Angaben über die geologischen Verhältnisse des Fundortes gehören wohl kaum in diese Annalen; dieselben finden sich im Jahrgang 1868 der Mittheilungen der Berner Naturf. Gesellschaft.

Es ist natürlich, dafs dieser grofsartige Fund in der genannten Gesellschaft die Frage nach der Ursache der schwarzen Färbung dieser Krystalle lebhaft anregte.

Zunächst zeigte ein einfacher Versuch, dafs die Farbe durch Erhitzen verschwindet, wobei der Krystall vollkommen wasserhell wird. Die Färbung konnte nun entweder in einer Beimengung organischer Substanz, welche durch Erhitzen zerstört wird, oder aber in einer durch das Erhitzen bedingten Umlagerung der Molecüle ihren Grund haben. Die letztere Annahme würde demnach den sogenannten Rauchtopas (besser Rauchquarz) als eine allotrope Modification des Bergkrystalls betrachten. Die folgenden Untersuchungen wurden zur Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten vorgenommen.

Im Kleinen (mit 10 bis 15 Grm.) angestellte Versuche ergaben beim Glühen im Platintiegel eine Gesichtsabnahme von etwa 1 Milligrm. Diefs ist aber ein so kleiner Betrag, dafs man daraus nicht auf eine wirkliche Gewichtsabnahme des Minerals schliefsen darf, da es ja zur Genüge bekannt ist, dafs Platintiegel ihr Gewicht beim Glühen häufig um diese Gröfse verändern.

Das Entfärben des Minerals erfolgte, wie weitere Versuche lehrten, schon bei einer Temperatur von etwa 200° C.

Kochen mit Königswasser oder einer Mischung von chromsaurem Kali mit Schwefelsäure veränderten die Färbung nicht im Mindesten. Flückiger machte nun ebenfalls einige Versuche, ohne aber zu einem Resultate zu gelangen [1]).

Da es aber bis dahin nicht gelungen war, eine färbende Substanz in den Rauchquarzen nachzuweisen, so begann ich meine Untersuchungen mit der Absicht, die Frage, ob die Färbung etwa durch eine Umlagerung der Molecüle bedingt sey, zu entscheiden.

Dafs Farbenveränderung zusammengesetzter Körper durch Erhitzen vorkommen, ist bekannt; ich erinnere nur an das

1) S. meine Abhandlung: Ueber die Färbung der Rauchquarze: Mittheilung der Berner Naturf. Gesellschaft 1871.

Jodquecksilber. Dieser rothe Körper wird durch Erwärmen in eine gelbe Krystallmasse verwandelt, ohne dabei seine chemische Zusammensetzung zu verändern.

Zur Entscheidung dieser Frage mufsten vor Allem gewisse physikalische Eigenschaften des Rauchquarzes und des Bergkrystalles einer exacten Vergleichung unterworfen werden. Um aber ganz sicher zu gehen, bestimmte ich zuerst die betreffenden physikalischen Constanten am Rauchquarze, entfärbte das gebrauchte Stück durch vorsichtiges Erwärmen und wiederholte darauf an der entfärbten Fläche die Bestimmung der Constanten.

Ist der Rauchquarz eine allotrope Modification des Bergkrystalls, so müssen sich Differenzen bei dieser Untersuchung zeigen, weil bekanntlich allotrope Modificationen sich immer durch verschiedene Dichte usw. unterscheiden.

Ich habe hier die angenehme Pflicht, zweien Herren für die Freundlichkeit, mit welcher sie mir das nöthige Material zur Verfügung stellten, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Das erste Quantum Rauchquarz, darunter einen aufserordentlich schönen tiefschwarzen, homogenen Krystall, erhielt ich von Hrn. Bergingenieur von Fellenberg, und als diese Menge durch Versuche erschöpft war, einen ausgezeichneten, dunkelschwarzen, beinahe 30 Pfund schweren werthvollen Krystall von Hrn. F. Bürki, demselben Naturfreund dem unser Museum die schönsten Krystalle des ganzen Fundes verdankt.

Zunächst liefs ich nun aus dem von Hrn. v. F. erhaltenen Krystall eine Platte senkrecht zur Hauptaxe und ein Prisma (brechende Kante parallel zur Hauptaxe) schleifen.

1. Untersuchung der Platte.

Dicke $= 4^{mm},35$.

So vollkommen homogen gefärbt der Krystall erschien, so wenig war dieses bei der daraus geschnittenen Platte der Fall.

Beobachtet man dieselbe im durchfallenden Lichte des

wolkenlosen Himmels, so war die ungleiche Vertheilung der Färbung sehr auffallend.

Die Platte zeigte *dunklere* Figuren, welche, in eigenthümlicher Weise mit einer Spitze gegen den Mittelpunkt der Platte gerichtet, die Fläche derselben in Dreiecken theilen, deren Schenkel vom Mittelpunkte nach den natürlichen Kanten der Pyramide laufen. Innerhalb dieser Felder ist die Färbung von zahlreichen, beinahe farblosen, unregelmäfsigen Adern durchzogen, welche meist radial vom Mittelpunkte zu verlaufen scheinen. Mit einer Lupe beobachtet, traten noch mehr Details von untergeordneter Bedeutung auf. In einer Ecke der Platte bemerkte man mit Hülfe einer stärkeren Lupe kleine Höhlungen; Flüssigkeit konnte in denselben nicht bemerkt werden.

Ich liefs nun die Platte im durchfallenden Lichte photographiren, und es gelang auf diese Weise ein treues Bild von der ungleichen Vertheilung der Färbung zu erhalten.

Fig 2 Taf. III wird das Gesagte zur Anschauung bringen.

Die Erklärung dieser merkwürdigen Vertheilung der Farbe folgt später.

Im polarisirten Lichte erwies sich die Platte als rechts drehend.

2. Bestimmung der Brechungsexponenten.

Zur Bestimmung der Brechungsexponenten benutzte ich ein neu angefertigtes Repetitions-Refractometer aus der physikalischen Werkstätte von Hermann und Pfister in Bern. Das Instrument darf mit Recht ein ausgezeichnetes genannt werden. Die Ablesung des 10zölligen Theilkreises geschah durch vier Nonien und zwei Ablesemikroskope. Die Fehler der Theilung erwiesen sich als so gering, dafs das Aufstellen einer Correctionstabelle, besonders in Anbetracht der vierfachen Ablesung und der Repetition, überflüssig erschien. In der That zeigte es sich, dafs die mit Hülfe dieses Instrumentes abgeleiteten Brechungsquotienten eine ungewöhnliche Uebereinstimmung darboten.

Das Wesentliche der Construction des sehr zweckmäſsig eingerichteten Instrumentes ist von H. Wild mit Hrn. Hermann vereinbart worden, und ich will daher einer Beschreibung desselben durch Hrn. Wild, der dieſs beabsichtigen soll [1]), nicht vorgreifen.

Die Bestimmung der Brechungsindices erfolgte durch die Methode der Minimalablenkung; als Lichtpuelle diente eine durch schwefelsaures Natron gelb gefärbte Gasflamme. Ueber die Einzelheiten der Versuche will ich keine näheren Angaben machen, sondern nur bemerken, daſs der verwendete Apparat in sehr sicherer Weise die nöthigen Cautelen, wie Verticalstellen der brechenden Kante usw., einzuhalten erlaubte, und daſs die Bestimmungen für eine mittlere Temperatur von 10° C. gelten. Die Temperaturschwankungen betrugen nicht mehr als 1°,5 C.

Ich hätte freilich gewünscht, auſser den Brechungsexponenten für *D* noch andere zu bestimmen; indessen scheiterten diese Versuche an der Undurchsichtigkeit des Prismas. Die sehr intensiven Strahlen der Natriumflamme vermochten zwar durchzudringen, nicht aber die blaue Strontiumlinie oder die blaue Wasserstofflinie; ebenso erwies sich die rothe Wasserstofflinie als zu lichtschwach.

a. Bestimmung des brechenden Winkels.

Zur Bestimmung des brechenden Winkels verwendete ich das Spiegelbild der beleuchteten Spalte. Ich erhielt in drei Versuchen die folgenden Resultate:

$$a = 60^0\,11'\,5''.$$

Nun wurde die Stellung der Fernrohre zu einander verändert und der mit den Nonien verbundene Tisch so gedreht, daſs andere Stellen der Theilung zur Ablesung kamen. Ich erhielt nun:

$$a_1 = 60^0\,11'\,2''.$$

Wiederum veränderte man den Winkel beider Fern-

1) Zufolge mündlicher Mittheilung des Hrn. Hermann.

rohre und verwendete andere Stellen der Theilung zur Ablesung, wobei erhalten wurde:

$$a_2 = 60^\circ\ 11'\ 10''.$$

b. Bestimmung der Maximalwerthe für $Na_\alpha = D$.

1. *Ordentlich gebrochener Strahl.*

Erhalten wurde:

$$\varphi = 41^\circ\ 17'\ 23''$$
$$\varphi_1 = 41^\circ\ 17'\ 10''$$
$$\varphi_2 = 41^\circ\ 17'\ 13''.$$

2. *Aufserordentlich gebrochener Strahl.*

Erhalten wurde:

$$\varphi' = 42^\circ\ 7'\ 23''$$
$$\varphi'_1 = 42^\circ\ 7'\ 17''$$
$$\varphi'_2 = 42^\circ\ 7'\ 28''.$$

Ich hätte nun aus je dreien dieser gut übereinstimmenden Werthe das Mittel nehmen und hieraus die Brechungsexponenten ableiten können; um aber den *gröfst möglichen* Fehler kennen zu lernen, welcher aus diesen Resultaten abgeleitet werden kann, combinirte ich *alle* Werthe des brechenden Winkels mit *allen* Werthen der Minimalablenkung. Nach dieser Methode erhielt ich für den ordentlichen und aufserordentlichen Strahl je neun Werthe des Brechungsexponenten. Der mittlere Fehler des Endresultates wurde entsprechend der Methode der kleinsten Quadratsummen durch die Formel

$$\pm \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n\,(n-1)}}$$

berechnet, der wahrscheinliche Fehler des Resultates aus der Formel

$$\pm 0{,}6745 \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n\,(n-1)}}.$$

Schliefslich mag noch angeführt werden, dafs durch die Art der Beobachtung wohl constante Fehler, veranlafst durch das Instrument, möglichst vermieden seyn dürften.

Brechungsquotienten des ordentlich gebrochenen Strahls für $Na_\alpha = D$.

Brechender Winkel	Minimal-ablenkung	Brechungs-quotient	d
60° 11′ 5″	41° 17′ 23″	1,544187	+ 0,000019
60° 11′ 5″	41° 17′ 10″	1,544151	— 0,000017
60° 11′ 5″	41° 17′ 13″	1,544156	— 0,000012
60° 11′ 2″	41° 17′ 23″	1,544207	+ 0,000039
60° 11′ 2″	41° 17′ 10″	1,544164	— 0,000004
60° 11′ 2″	41° 17′ 13″	1,544177	+ 0,000009
60° 11′ 10″	41° 17′ 23″	1,544179	+ 0,000011
60° 11′ 10″	41° 17′ 10″	1,544137	— 0,000031
60° 11′ 10″	41° 17′ 13″	1,544152	— 0,000016

Mittel = 1,544168.

Wahrscheinlicher Fehler = ± 0,0000055.

Brechungsquotienten des aufserordentlich gebrochenen Strahls für $Na_\alpha = D$.

Brechender Winkel	Minimal-ablenkung	Brechungs-quotient	d
60° 11′ 5″	42° 7′ 23″	1,553325	— 0,000003
60° 11′ 5″	42° 7′ 17″	1,553307	— 0,000021
60° 11′ 5″	42° 7′ 28″	1,553344	+ 0,000016
60° 11′ 2″	42° 7′ 23″	1,553345	+ 0,000017
60° 11′ 2″	42° 7′ 17″	1,553327	— 0,000001
60° 11′ 2″	42° 7′ 28″	1,553358	+ 0,000030
60° 11′ 10″	42° 7′ 23″	1,553318	— 0,000010
60° 11′ 10″	42° 7′ 17″	1,553299	— 0,000029
60° 11′ 10″	42° 7′ 28″	1,553330	+ 0,000002

Mittel = 1,553328.

Wahrscheinlicher Fehler = ± 0,0000042.

Aus diesen Versuchen erhalten wir also die Brechungsquotienten:

$$o = 1,544168 \pm 0,0000055$$
$$e = 1,553328 \pm 0,0000042.$$

Rudberg[1]) fand für Bergkrystall und die Linie *D*:

$$o = 1,54418$$
$$e = 1,55328.$$

1) Pogg. Ann. Bd. XIV. Beer, höhere Optik 286.

Man sieht, dafs die von mir gefundenen Brechungsquotienten des Rauchquarzes bis auf einige Einheiten der fünften Decimale mit den von Rudberg für Bergkrystall gefundenen Werthen übereinstimmen.

Zugleich widerlegen diese Resultate die Angaben von Pfaff [1]) bezüglich der Brechungsquotienten des Rauchquarzes. Pfaff beobachtete nach der wenig zuverlässigen Methode der Bestimmung des Polarisationswinkels und erhielt folgende Zahlen:

$$o = 1{,}478$$
$$e = 1{,}485,$$

welche, wie man sieht, erheblich von meinen Werthen differiren.

Aus meinen Bestimmungen hat sich also ergeben, dafs die Brechungsindices des Rauchquarzes und Bergkrystalls identisch sind; dieses Resultat läfst nun mit Sicherheit erwarten, dafs auch die Dichte von Rauchquarz und Bergkrystall die gleiche sey.

Um aber direct nachzuweisen, dafs die Färbung des Rauchquarzes in keinem Zusammenhang mit seinem Brechungsvermögen stehe, brachte ich das Prisma in ein Luftbad, dessen Temperatur ich langsam und vorsichtig auf 260°, später auf 300° C. erhöhte. Schon nach einigen Stunden war eine Entfärbung merklich; dieselbe schritt aber nur langsam fort, um erst nach 80 stündigem Erhitzen vollendet zu seyn. Das entfärbte Prisma erschien beinahe wasserklar und zeigte nur noch einen sehr geringen Stich ins Bräunliche; Risse waren nicht entstanden. Nun wurden wieder brechender Winkel und Minimalablenkung in ganz gleicher Weise wie vorhin bestimmt und erhalten:

Minimalablenkung für Na α.

Brechender Winkel	Ordentlicher Strahl	Aufserordentlicher Strahl
60° 11′ 7″	41° 17′ 20″	42° 7′ 17″
60° 11′ 5″	41° 17′ 17″	42° 7′ 23″
60° 11′ 10″	41° 17′ 20″	42° 7′ 26″.

1) Pogg. Ann. 127. Fortschritte der Physik 1866, S. 216.

Combinirt man diese Werthe wie vorhin, so erhält man:

Brechungsquotienten des ordentlich gebrochenen Strahls für $Na_\alpha = D$.

Brechender Winkel	Minimal-ablenkung	Brechungs-quotient	d
60° 11′ 7″	41° 17′ 20″	1,544174	+ 0,000003
60° 11′ 7″	41° 17′ 17″	1,544162	— 0,000009
60° 11′ 7″	41° 17′ 20″	1,544174	+ 0,000003
60° 11′ 5″	41° 17′ 20″	1,544181	+ 0,000010
60° 11′ 5″	41° 17′ 17″	1,544168	— 0,000003
60° 11′ 5″	41° 17′ 20″	1,544181	+ 0,000010
60° 11′ 10″	41° 17′ 20″	1,544167	— 0,000004
60° 11′ 10″	41° 17′ 17″	1,544161	— 0,000010
60° 11′ 10″	41° 17′ 20″	1,544167	— 0,000004

Mittel = 1,544171.

Wahrscheinlicher Fehler = ± 0,0000017.

Brechungsquotienten des aufserordentlich gebrochenen Strahls für $Na_\alpha = D$.

Brechender Winkel	Minimal-ablenkung	Brechungs-quotient	d
60° 11′ 7″	42° 7′ 17″	1,553300	— 0,000018
60° 11′ 7″	42° 7′ 23″	1,553319	+ 0,000001
60° 11′ 7″	42° 7′ 26″	1,553331	+ 0,000013
60° 11′ 5″	42° 7′ 17″	1,553307	— 0,000011
60° 11′ 5″	42° 7′ 23″	1,553325	+ 0,000007
60° 11′ 5″	42° 7′ 26″	1,553338	+ 0,000020
60° 11′ 10″	42° 7′ 17″	1,553299	— 0,000019
60° 11′ 10″	42° 7′ 21″	1,553318	0,000000
60° 11′ 10″	42° 7′ 26″	1,553324	+ 0,000006

Mittel = 1,553318.

Wahrscheinlicher Fehler = ± 0,0000029.

Für das entfärbte Prisma erhalten wir also die Brechungsquotienten:

$$o = 1{,}544171 \pm 0{,}0000017$$

$$e = 1{,}553318 \pm 0{,}0000029.$$

Eine Vergleichung dieser Quotienten mit denjenigen für das natürliche Prisma ergiebt, *dafs durch das Entfärben*

die Brechungsverhältnisse des Rauchquarzes nicht verändert werden.

Dieser Umstand liefs erwarten, dafs auch die Dichte von der Färbung unabhängig sey, da bekanntlich eine Veränderung der Dichte von einer Veränderung des Brechungsquotienten, und umgekehrt, begleitet ist. Immerhin schien es mir von Interesse, eine genaue Dichtebestimmung des natürlichen und des entfärbten Rauchquarzes vorzunehmen. Die Methode soll im Folgenden beschrieben werden.

Dichtebestimmung.

Zu den folgenden Bestimmungen wurden ausschliefslich klare geschlieffene Stücke verwendet und zwar:

1. Ein Petschaft von Goldarbeiter Gast in Bern. Dasselbe erschien, bis auf einen kleinen Fehler im Innern des Krystalls, der das Aussehen einer kleinen Druse hatte, vollkommen klar und homogen gefärbt. Das Gewicht betrug 104 Grm.

2. Ein von demselben Hrn. Gast erhaltenes geschliffenes Stück aus einer Broche. Dieses Stück war sehr dunkel gefärbt und vollkommen fehlerlos. Gewicht 18 Grm. Die Dichte desselben wurde nach dem Entfärben (durch Erhitzen im Luftbad) bestimmt.

Die Bestimmungen wurden auf der eidgen. Normal-Eichstätte mit Hülfe einer sehr feinen Waage von Hermann und Pfister und eines Gewichtssatzes, dessen Fehler bestimmt wurden, und zwar nach der Methode, welche H. Wild in seinem »Bericht über die Arbeiten zur Reform der schweizerischen Urmaafse« beschrieben hat, ausgeführt.

Die damals herrschende Witterung, trübes Nebelwetter, begünstigte die Genauigkeit der Resultate, indem von den Einwirkungen der Sonne, deren Strahlen die Eichstätte zu gewissen Tageszeiten exponirt ist, kein Nachtheil zu befürchten war. Um nicht künstlich Temperaturschwankungen zu veranlassen, wurde während mehrer Tagen nicht geheizt, wie auch während der Versuche vom Heizen abgesehen wurde.

Nachdem die Waagen mehrere Tage im ungeheizten Zimmer gestanden hatten, durfte man annehmen, dafs ihre ganze Masse die Lufttemperatur angenommen hatte, und war nun sehr besorgt, diese Temperatur möglichst wenig zu verändern. Der Beobachter näherte sich bei Ausführung der Wägung so wenig als möglich, die Gewichte wurden mit einer so langen Zange auf die Waagschalen gebracht, dafs die Hand nicht in das Gehäuse eingeführt werden mufste.

Alle Wägungen wurden nach der Borda'schen Methode ausgeführt. Gleichzeitig wurde beobachtet:

a. die Lufttemperatur;

b. der Barometerstand;

c. ein im Waagegehäuse befindliches Hygrometer;

d. die Temperatur des destillirten Wassers, in welches der Körper eingetaucht wurde.

Bei Bestimmung der Lufttemperatur verwendete ich ein von Geissler in Bonn verfertigtes, in $\frac{1}{10}^0$ getheiltes, calibrirtes Instrument. Unmittelbar nach Beendigung der Versuche bestimmte ich den Nullpunkt des Instrumentes und fand denselben bei $+ 0^0,35$. Um die wahre Temperatur zu erhalten, waren also an der abgelesenen Zahl zwei Correcturen anzubringen, nämlich die Correction für das Caliber und die Correction der Nullpunktsverschiebung.

Die Wassertemperatur wurde mit einem feinen Thermometer von Fastré, welches ich mit dem genannten Geissler'schen Thermometer sogfältig verglichen hatte, gemessen.

Die Bestimmung des Barometerstandes erfolgte mit Hülfe eines von Hermann angefertigten Barometers mit Messingscale. Die Ablesung wurde durch Nonius und Lupe auf $\frac{1}{10}^{mm}$ ausgeführt und die erhaltene Zahl nach der Formel

$$B_0 = B_t - B_t(\alpha - \beta)\, t$$

worin

α der cubische Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers $= 0,00018153$,

β der lineare Ausdehnungscoëfficient des Messings $= 0{,}000018782$,

t die nach Graden Celsius abgelesene Temperatur des Thermometers *attaché* (unter der Annahme, die Temperatur des Quecksilbers und der Scale sey identisch) bedeutet, auf 0° reducirt.

Das Haarhygrometer aus der Werkstätte für physikalische Apparate in Genf, unter Leitung von Schwerd verfertigt, ist ebenfalls von Wild[1]) geprüft und mit einem Psychrometer verglichen worden. Dasselbe besitzt zwei Theilungen. Die eine ist zwischen dem Punkte absoluter Trockenheit und demjenigen vollkommener Sättigung mit Wasserdampf in 100 gleiche Theile getheilt, die andere giebt, zufolge besonderer Voruntersuchung, die relative Feuchtigkeit direct in Procenten der Sättigung. Wild hat durch eine längere Vergleichung mit dem Psychrometer die Zuverlässigkeit des Instrumentes geprüft und die anzubringende Correction bestimmt. Wenn sich auch innerhalb der seit jener Justirung verflossenen Zeit diese Correction etwas verändert haben sollte, so kann dieſs doch nicht in solcher Weise geschehen seyn, daſs die verlangte Genauigkeit der Dichtebestimmung darunter merklich leiden kann. Diese Erwägung bestimmte mich, die von Wild angegebene Correction anzubringen.

Alle Dichtebestimmungen wurden durch Abwägen der Krystalle in Luft und Wasser nach folgender Methode vorgenommen:

Der Krystall wurde auf die linke Waagschale gebracht und durch auf die rechte Schale gelegte Gewichte aequilibrirt. Hierauf nahm man den Körper von der Waage und ersetzte ihn durch Gewichte aus einem vergoldeten Argentan-Gewichtssatze, dessen Fehler genau bestimmt waren, und beobachtete Temperatur, Barometerstand und Luftfeuchtigkeit. Man erhielt so das Gewicht in Luft (I). Jetzt hing man denselben an einem feinen Platindraht so an der

1) Schweizerische Urmaaſse S. 143.

Waagschale auf, dafs er in ein Gefäfs mit destillirtem Wasser vollkommen eintauchte, und markirte den Stand des Wassers im Gefäfse durch eine aufgeklebte Papiermarke. Man brachte die Waage durch Taragewichte wieder ins Gleichgewicht, bestimmte aufser Lufttemperatur, Druck und Feuchtigkeit noch die Wassertemperatur und ersetzte schliefslich Krystall und Draht durch aufgelegte Gewichte. Man erhielt so das Gewicht von Krystall + Draht in Wasser (II). Durch die gleiche Operation wurde nun das Gewicht des Drahtes allein im Wasser bestimmt (III); indem man in das Gefäfs Wasser bis zur Marke eingofs, erreichte man, dafs der Draht ebenso tief eintauchte, wie bei Wägung II.

Zieht man das Resultat dieser Wägung von Wägung (II) ab, so erhält man das Gewicht des Krystalls in Wasser (IV).

Bezeichnen wir mit

Q = absolutes Gewicht des Krystalls,

D_t = dessen Dichte bei t^0 C.,

G = absolutes Gewicht der dem Krystall das Gleichgewicht haltenden Gewichtsstücke (I),

d_t = Dichte der Gewichtsstücke bei t^0 C.

λ_t = Dichte der Luft für
- t^0 = Temperatur,
- B = Barometerstand,
- h = absolute Feuchtigkeit,
- φ = geographische Breite = $46^0\ 57'\ 9''$,
- H = absolute Höhe über dem Meer = 540^m,

so ist:

$$Q - \frac{Q\lambda_t}{D_t} = G - \frac{G\lambda_t}{d_t}$$

$$Q\left(1 - \frac{\lambda_t}{D_t}\right) = G\left(1 - \frac{\lambda_t}{d_t}\right) \quad \ldots\ldots \quad (1).$$

Ist ferner:

G' = absolutes Gewicht der Gewichtsstücke, welche dem in Wasser getauchten Krystall das Gleichgewicht halten (IV),

$D_{t'}$ = Dichte des Krystalls bei der Temperatur t',

$W_{t'}$ = Dichte des Wassers bei t'^{0}, bezogen auf Wasser von $+4^{0} = 1$,

dann haben wir

$$Q - \frac{Q\,W_{t'}}{D_{t'}} = G' - \frac{G'\lambda_t}{d_t}$$

$$Q\left(1 - \frac{W_{t'}}{D_{t'}}\right) = G'\left(1 - \frac{\lambda_t}{d_t}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

Dividirt man Gleichung (1) durch Gleichung (2), so kommt:

$$\frac{G}{G'} = \frac{1 - \frac{\lambda_t}{D_t}}{1 - \frac{W_{t'}}{D_{t'}}}.$$

Hieraus erhält man die Dichte des Krystalls bei t^{0}:

$$D_t = \frac{W_{t'}\frac{D_t}{D_{t'}}\,\frac{G}{G'} - \lambda_t}{\frac{G}{G'} - 1}.$$

Nun ist, wenn wir mit α den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Quarzes bezeichnen, $D_t = \frac{D_0}{1+\alpha t'}$; führt man diefs in vorstehende Gleichung, so erhält man die Dichte des Krystalls bei 0^{0} C., bezogen auf Wasser von $+4^{0}$ C. aus der Formel:

$$D_0 = \frac{\frac{G}{G'}\,.\,W_{t'}(1+\alpha t') - \lambda_t(1+\alpha t)}{\frac{G}{G'} - 1} \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Für α nahm ich den von Steinheil für Bergkrystall bestimmten Werth = 0,00003255 an.

Die Dichte der trockenen Luft bei 0^{0} C., 760^{mm} Barometerstand für eine Breite φ^{0} und eine Höhe von H Meter über dem Meer ergiebt sich aus der Kohlrausch'schen Formel

$$0{,}001292753\,(1 - 0{,}0025935\cos.2\varphi)\,(1 - 0{,}00000031417\,H).$$

Für die eidgenössische Eichstätte, deren

geographische Breite $\varphi = 46^{0}\,57'\,9''$

Meereshöhe $H = 540$ Meter,

erhält man die Dichte trockener Luft bei dem Barometerstand B und der Temperatur t aus der Formel

$$\varDelta = \frac{0{,}001292762 \,.\, B}{760\,(1+0{,}003665\,t)}.$$

Da die Luft bei den Wägungen immer Wasserdampf enthält, so mufs derselbe in Rechnung gebracht werden. Bezeichnen wir daher mit h die absolute Feuchtigkeit (berechnet aus den Angaben des Hygrometers), ist ferner 0,62208 das spec. Gewicht des Wasserdampfes, bezogen auf Luft, so haben wir die Dichte der feuchten Luft:

$$\lambda_t = \frac{0{,}001292762\,(B-h)}{760\,(1+0{,}003665\,t)} + \frac{0{,}001292762 \,.\, 0{,}62208\,h}{760\,(1+0{,}003665\,t)}$$

$$\lambda_t = \frac{0{,}001292762 \,.\, (B - 0{,}37792\,h)}{760\,(1+0{,}003665\,t)}.$$

Nach dieser Methode und mit diesen Constanten arbeitend erhielt ich durch Einführen meiner Beobachtungsresultate in die Formel (3) die Dichte bei 0° C., bezogen auf Wasser von + 4° C.:

1) Für das Petschaft von Gast = 2,65027 ± 0,00009.

Wild hat als Dichte des fehlerfreien Bergkrystalls gefunden 2,65062. Diese Zahl differirt von der von mir für Rauchquarz gefundenen erst in der vierten Decimale. Erinnert man sich noch daran, dafs das untersuchte Petschaft einen kleinen Fehler im Innern zeigte, so wird man die kleine Differenz begreifen und zu dem Schlusse kommen, *dafs die Dichten von Bergkrystall und Rauchquarz sich nicht merklich unterscheiden.*

2) Um den Einflufs kennen zu lernen, welchen das Entfärben des Rauchquarzes durch Hitze auf seine Dichte äufsert, wurde nun die Dichte eines geschliffenen Stückes aus einer Broche, welches ich im Luftbad entfärbt hatte, bestimmt.

Ich fand D_0 = 2,65022 ± 0,00010.

Vergleicht man diese Zahl mit der für das Petschaft gefundenen, so hat man

Dichte des Rauchquarzes	= 2,65027
Dichte des entfärbten Rauchquarzes	= 2,65022
	= 0,00005.

Diese Zahlen beweisen zur Genüge, dafs die Färbung in keiner Beziehung zur Dichte steht. Ich verzichte daher auf die Angabe einer Anzahl weiterer Dichtebestimmungen, welche ich mit verschiedenen Proben Rauchquarz ausgeführt habe, und will nur bemerken, dafs diese Dichte vom kleinsten Fehler in dem untersuchten Stücke schon um mehrere Einheiten der vierten Decimale verändert wird.

Zu genauen Dichtebestimmungen haben sich mir einfache Bruchstücke als ungeeignet erwiesen, indem die durch das Zerschlagen entstehenden Sprünge immer mehr oder weniger lufthaltig sind; es sollen daher stets nur geschliffene fehlerfreie Stücke angewendet werden.

Diese Versuche beweisen indirect, dafs die Färbung durch eine in sehr geringer Menge beigemischte Substanz bedingt ist, da sie den Beweis erbracht haben, dafs dieselbe in keinem Zusammenhang mit den wichtigsten physikalischen Eigenschaften steht. Immerhin genügte mir dieser indirecte Beweis nicht und ich trachtete, die fremde Substanz wirklich nachzuweisen.

Der Rest des von Hrn. v. Fellenberg erhaltenen Rauchquarzes wurde zu etwa linsengrofsen Stückchen zerschlagen; dieselben wurden mit Salzsäure extrahirt, dann mit grofsen Mengen Brunnenwasser, zuletzt mit destillirtem Wasser gewaschen. Die nassen Krystalle brachte man in eine Porcellanschale, welche man auf dem Wasserbad so lange erhitzte, bis die Stückchen sich vollkommen trocken anfühlten. Die *noch heifsen* Krystallstückchen brachte man rasch unter den Recipienten der Luftpumpe über eine Schale voll concentrirter Schwefelsäure, wo man dieselben unter häufig wiederholtem Evacuiren 5 Tage stehen liefs. Während dieser Zeit war eine Glasretorte, um dieselbe widerstandsfähiger zu machen, mit einem Lehmbeschlag versehen worden. Die Retorte wurde nun, um jede Spur etwa vorhandener organischer Substanz zu entfernen, mit einer

heifsen Mischung von Schwefelsäure und einer Lösung von chromsaurem Kali angefüllt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung ausgegossen, die Retorte mit destillirtem Wasser ausgespült und dann unter Erhitzen durch einen eingeblasenen Strom heifser Luft scharf ausgetrocknet. In die so vorbereitete Retorte brachte man die getrockneten Krystalle und zog darauf den Hals der Retorte in eine Spitze aus.

Durch die Luftpumpe wurde jetzt die Retorte von Luft entleert und sofort mit chemisch reinem, durch concentrirte Schwefelsäure getrocknetem Wasserstoff gefüllt. Das Wasserstoffgas wurde wieder entleert, durch eine neue Menge ersetzt und diese Operation sechs Mal wiederholt. So durfte man sich für überzeugt halten, aus der Retorte allen Sauerstoff entfernt zu haben, und jetzt wurde die Spitze zugeschmolzen.

Die mit 760 Grm. Rauchquarz beschickte Retorte wurde so auf einen kleinen Kohlenofen gesetzt, dafs die zugeschmolzene Spitze in ein Gefäfs mit kaltem Wasser tauchte.

Nach vierstündigem starkem Feuern erschien der Quarz vollkommen entfärbt und in der Spitze hatte sich eine etwa 0,1 Grm. betragende, trübliche Flüssigkeit angesammelt.

Als nach dem Erkalten der Hals abgeschnitten wurde, bemerkte man einen starken eigenthümlichen Geruch, den ich nicht anders als empyreumatisch zu bezeichnen weifs.

Die Flüssigkeit zeigte folgende Eigenschaften:

1) Dieselbe war beinahe farblos, nur schwach bräunlich gefärbt und zeigte den vorhin erwähnten eigenthümlichen Geruch.

2) Rothes Lackmuspapier wurde durch dieselbe *stark gebläut*, Curcumapapier gebräunt.

   Dieselbe enthielt demnach einen basischen Körper.

3) Brachte man in das Röhrchen, welches die Flüssigkeit enthielt, mit Hülfe einer Pincette ein Stückchen rothes Lackmuspapier, ohne die Wände zu berühren, so bläute sich dasselbe in wenig Augenblicken sehr intensiv.

   Die alkalisch reagirende Substanz ist demnach *eine flüchtige.*

4) Ein Tröpfchen der Flüssigkeit wurde auf einen Objectträger gebracht und mit Platinchlorid versetzt. Sofort trat eine Trübung ein, nach kurzer Zeit entstand ein Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop als aus Octaëdern bestehend, erkannt wurde.

5) Der Rest der Flüssigkeit mit einigen Tropfen Höllensteinlösung versetzt, gab einen dicken weifsen Niederschlag, welcher sich bei Zusatz eines Tropfens Salpetersäure klar löste.

Das Resultat dieses Versuches war so merkwürdig, dafs ich lebhaft wünschen mufste, denselben mit einer gröfsern Quantität zu wiederholen, aber es war inzwischen schon ziemlich schwierig geworden, Material zu erhalten, so dafs ich in Bern nur noch 2 bis 3 Pfund ankaufen konnte. Ich wandte mich in meiner Verlegenheit an Hrn. Apotheker Lindt, welcher mit gröfster Bereitwilligkeit versprach, mir zur Erlangung genügenden Materials behülflich seyn zu wollen. In der That stellte mir einige Tage später Hr. F. Bürki, durch Hrn. Lindt von meinen Wünschen in Kenntnifs gesetzt, brieflich das Material im Interesse der Wissenschaft zur Verfügung. Ich erhielt von demselben einen tief schwarzen, etwa 30 Pfund wiegenden, werthvollen Krystall, und war somit zu weiteren Versuchen mit Substanz glänzend ausgestattet.

Es gereicht mir zum besonderen Vergnügen, Hrn. Bürki, der in Bern als eifriger Förderer wissenschaftlicher Bestrebungen längst bekannt ist, für diese werthvolle Unterstützung meiner Arbeit den verbindlichsten Dank öffentlich auszusprechen.

Der Krystall wurde nun mit einem schweren Hammer zerschlagen und im sogenannten Diamantmörser zu etwa linsengrofsen Stückchen zerklopft, welche genau wie im vorigen Versuch gewaschen und getrocknet wurden. Eine bedeutend gröfsere Retorte wurde ebenfalls in ganz gleicher Weise vorgerichtet; in dieselbe füllte man aber jetzt 4500 Grm. der kleinen Quarzstückchen, füllte wie vorhin

mit Wasserstoffgas, schmolz die Spitze zu und erhitzte im Kohlenfeuer, während die Spitze in Eis gehalten wurde.

Nach sechsstündigem starkem Feuern waren die Krystalle bis auf die oberste Schicht vollkommen entfärbt. Der Versuch mufste aber trotzdem schon jetzt unterbrochen werden, weil diese Retorte in diesem Augenblick einen Sprung erhielt.

Das Resultat des Versuches war das folgende:

1) In der Spitze hatten sich 0,5 bis 0,6 Gramme einer schwach trüben Flüssigkeit von eigenthümlichem empyreumatischem Geruch condensirt.

2) Der ganze untere Theil des Retortenhalses zeigte einen *schwarz-grauen rufsartigen Anflug*, welcher unter dem Mikroskop vollkommen amorph erschien und den ich für Kohlenstoff, von der Zersetzung einer organischen Materie herrührend, ansehe. Eine Täuschung ist nicht denkbar, da vor dem Versuch der ganze Retortenhals vollkommen rein und von keinem Stäubchen irgend einer Substanz getrübt war.

3) Ein Stückchen blaues Lackmuspapier wurde durch die bei gewöhnlicher Temperatur sich bildenden Dämpfe der Flüssigkeit stark gebläut.

4) Ein Tropfen Salzsäure zu einigen Tropfen der Flüssigkeit gebracht, bewirkte ein Entweichen von Glasbläschen, welche ohne Zweifel als *Kohlensäure* anzusehen sind.

5) Ein Tropfen Platinchlorid erzeugte in der Flüssigkeit einen aus mikroskopischen Octaëdern bestehenden Niederschlag.

6) Ueberliefs man einige Tropfen der mit Salzsäure neutralisirten Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung auf einem Objectträger, so erhielt man ein krystallinisches Residuum, welches unter dem Mikroskop die charakteristischen Formen des *Salmiaks* zeigte. Um vor jeder Täuschung sicher zu seyn, brachte ich auf denselben Objectträger einen Tropfen Salmiaklösung.

Nach der freiwilligen Verdunstung waren beide Residua nicht von einander zu unterscheiden.

7) Höllensteinlösung erzeugte einen dicken weifsen Niederschlag, welcher sich mit einem Tropfen Salpetersäure klar löste.

Die Resultate aus 3, 4, 5, 6, 7 ergeben mit vollkommener Sicherheit, dafs der in der Flüssigkeit enthaltene alkalische Stoff *kohlensaures Ammoniak* ist.

Es ist hiernach als bewiesen anzusehen, dafs das kohlensaure Ammoniak, welches sich in dem Destillate fand, das Product der trockenen Destillation eines stickstoff- und kohlenstoffhaltigen organischen Stoffes ist, welcher Stoff eben die Färbung der schwarzen Bergkrystalle bedingt.

Diefs erklärt auch die regelmäfsige Anordnung der Färbung. Wyrouboff[1]) hat nachgewiesen, dafs in gefärbten Flufsspathen die Farbstofftheilchen eine regelmäfsige treppenförmig pyramidale Lage haben; ebenso liefs sich in Kochsalzkrystallen, welche aus einer gefärbten Lösung erhalten worden waren, eine regelmäfsige Anordnung des Farbstoffes erkennen. Wyrouboff schliefst hieraus, dafs in vielen Fällen, in welchen sich Krystalle aus gefärbten Lösungen gebildet haben, der Farbstoff in den Schliffen eine bestimmte geometrische Figur besitzen werde, so dafs derselbe oft die innere Structur des Krystalls anzeige.

Ein Blick auf beiliegende Fig. 2 Taf. III läfst sofort die hexagonale Structur des Schliffes erkennen, so dafs auch dieses Verhalten die Annahme rechtfertigt, es haben sich die schwarzen Bergkrystalle aus einer durch organische Substanz dunkel gefärbten Lösung durch langsames Auskrystallisiren gebildet. Von besonderem Interesse scheint mir der Umstand, dafs die färbende Substanz stickstoffhaltig ist; ob dieselbe ursprünglich thierischen oder pflänzlichen Ursprungs gewesen seyn mag? — Diefs zu entscheiden mufs ich den Geologen überlassen, wenn mir auch, im

1) *Bull. de Moscou* 1867. *III.* Fortschritte der Physik 1867. 75.

Hinblick auf die allgemeine Verbreitung des Stickstoffs im Thierreiche, die erstere Möglichkeit als wahrscheinlicher vorkommt.

Zusammenstellung.

Aus den vorliegenden Untersuchungen ergeben sich demnach folgende Resultate:

I. Der Farbstoff der schwarzen Bergkrystalle ist in mehr oder minder regelmäfsigen Figuren angeordnet, welche die hexagonale Structur der Krystalle deutlich erscheinen lassen (S. Fig. 2 Taf. III).

II. Die Brechungsexponenten des Rauchquarzes sind:

$$o = 1{,}544168.$$
$$e = 1{,}553328.$$

III. Die Brechungsexponenten des durch Hitze entfärbten Rauchquarzes sind:

$$o = 1{,}544171.$$
$$e = 1{,}553318.$$

IV. Die Dichte des Rauchquarzes bei 0^0 C. bezogen auf Wasser von $+ 4^0$ C. beträgt

$$D = 2{,}65027.$$

V. Die Dichte eines durch Hitze entfärbten Stückes Rauchquarz unter gleichen Verhältnissen wie oben wurde gefunden:

$$D = 2{,}65022.$$

VI. Die Färbung des Rauchquarzes ist durch einen organischen *kohlenstoff*- und *stickstoff*haltigen Körper bedingt.

VII. Dieser organische Körper wird durch Erhitzen zersetzt und liefert unter den Producten der trockenen Destillation in einer Wasserstoffatmosphäre kohlensaures Ammoniak.

Bern, im Februar 1871.

IV. *Ueber die Wirkung der Nebenströme der elektrischen Batterie auf den Hauptstrom und auf einander; von P. Riefs.*

(Akad. Monatsber. März 1871.)

Die aufserordentliche Mannigfaltigkeit der elektrischen Versuche und die Schwierigkeit, aus ihnen diejenigen auszuwählen, welche bei dem jetzigen Stande der Lehre von der Elektricität die Kenntnifs dieser wunderbaren Naturkraft erweitern können, rührt von der Elekrisirung aus der Ferne her, die bei der ruhenden Elektricität Influenz, bei der in Bewegung befindlichen Induction genannt wird. Wir geben einem Leiter eine abgemessene Menge von Elektricität, deren Wirkung bei ihrer Ruhe oder Entladung untersucht werden soll, und zugleich empfangen andere Leiter gegen unsere Absicht Elektricität, welche die Wirkung ändert, sie hindern, ja im entgegengesetzten Sinne zum Vorschein bringen kann, als es der Fall seyn würde, wenn die hinzugetretene Elektrisirung nicht stattgefunden hätte. Diese hinzukommende Elektricität ist beiderlei Namens und in den häufigsten Fällen ist bei Versuchen mit ruhender Elektricität die Elektricitätsmenge, ja selbst die Stelle unbekannt, welche jede Elektricitätsart auf dem influencirten Leiter einnimmt. Der Versuch allein kann Dies entscheiden. Fechner hat eine Reihe der einfachsten Influenzversuche angestellt [1]), in welchen ein einfach geformter Metallkörper durch eine elektrische Kugel erregt wurde, und dennoch dabei Fälle genug gefunden, bei welchen die Lage der beiden Elektricitäten nicht im Voraus anzugeben war. Es ist klar, dafs solche Fälle noch viel häufiger seyn werden bei verwickelten Influenzversuchen. An der Holtz'schen Elektrophormaschine zum Beispiel wirken von der drehbaren Scheibe und dem Papierkuchen aus nicht weniger als fünf gesonderte Elektricitätsportionen auf jeden Elektrodenkamm,

1) Pogg. Ann. Bd. 51, S. 343.

und es treten Wirkungen auf, die befremden können, wenn man nur bekannte einfache Influenzerscheinungen in Betracht zieht. Daher kommt es, dafs jener Maschine von einigen Beobachtern eine eigenthümlich räthselhafte, geheimnifsvolle Wirksamkeit zugeschrieben worden ist [1]), die eben darauf hinausläuft, dafs bei den mehrfachen gleichzeitigen Influenzen unbekannter Elektricitätsmengen sich der Erfolg nicht vorhersagen liefs.

Bei den Versuchen mit dem Entladungsstrome der Batterie sind es die Inductionen des Schliefsungsbogens auf ihn selbst und naheliegende Leiter, welche die Wirkungen des Stromes aufs Unkenntlichste verwirren können. Das schlagendste Beispiel hiervon haben die Versuche von Snow Harris gegeben über die Erwärmung des Bogens durch die Entladung, welche zu dem irrigen, selbst von einem Faraday (*exp. resear.* §. 368) angenommenen Schlusse zu berechtigen schienen, dafs die durch Entladung einer bestimmten Elektricitätsmenge erregte Wärme unabhängig sey von der Ausdehnung der Fläche, auf welcher jene angehäuft war. Erst lange Zeit nach der Beseitigung dieses Irrthums gelang es mir, eine Complication des Apparates absichtlich herzustellen [2]), die eine gleiche Wirkung hatte, wie die, welche bei Harris Versuchen zufällig stattgefunden haben mufs. Es war die Rückwirkung eines unterbrochenen Nebenstroms auf den Hauptstrom, welche die Erwärmung des

1) Durch solche Vorstellung konnte die Erklärung nicht hinfällig werden, die ich von der Holtz'schen Maschine gegeben habe. Es ist bisher kein Versuch angegeben worden, der mit meiner Darstellung des Spiels der Maschine in Widerspruch stände, keiner, der nicht aus bewährten Erfahrungen über die Influenz abzuleiten wäre, noch ist eine von einem anderen Principe ausgehende Darstellung versucht worden. Sollte Dies einmal geschehen, und ein stichhaltiger Einwand gegen meine Erklärung zum Vorschein kommen, so werde ich sie aufgeben, bis dahin aber den Namen »Elektrophormaschine« beibehalten, der nach allen vorliegenden Wahrnehmungen die Art der Maschine vollkommen kennzeichnet und nebenbei das Gute hat, die erwähnte, jedes Verständnifs der Maschine hindernde Vorstellung des Mysteriösen fern zu halten.

2) Riefs (gesammelte) Abhandlung S. 247.

Schliefsdrahts unabhängig von der Zahl der gebrauchten Batterieflaschen erscheinen liefs.

Versuche über die Rückwirkung des Nebenstromes der leydener Batterie auf ihren Hauptstrom haben in empirischer wie theoretischer Hinsicht Wichtigkeit. In empirischer Hinsicht, damit bei einer beobachteten Wirkung des Batteriestromes die Aenderung nicht übersehen werde, die eine zufällig in einem benachbarten Leiter erfolgte Erregung hervorbringen könnte, in theoretischer, weil diese aufser Analogie stehende Rückwirkung Fragen anregt, die noch keine genügende Erledigung gefunden haben. Ich habe es daher für nützlich gehalten, den vielen von mir über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen, die ich in meiner Elektricitätslehre §. 840 bis 58 übersichtlich zusammengefafst und später vervollständigt habe [1]), noch einige folgen zu lassen.

Rückwirkung eines Nebenstromes auf den Hauptstrom.

Der Entladungsstrom der Batterie wird durch die Erwärmung gemessen, die er im Schliefsdrahte hervorbringt, und die Rückwirkung des Nebenstromes auf jenen Strom ist an dieser Erwärmung erkannt worden. Es war von vornherein klar und der Gang der Erscheinung bei verlängerter Nebenschliefsung hat es unzweifelhaft gemacht, dafs nur die Dauer der Bewegung des Hauptstroms eine Aenderung erlitten hat, die in ihm bewegte Elektricitätsmenge unverändert geblieben ist. Verlangt man einen directen Versuch für diese Unveränderlichkeit, so ist er leicht zu geben durch Einschaltung eines Galvanometers in die Hauptschliefsung. Es wurde in die Schliefsung einer Batterie, aufser dem elektrischen Thermometer, ein Spiegelgalvanometer eingeschaltet, neben einem Theile der Schliefsung ein ihr paralleler Kupferdraht gelegt, und dieser mit einer passenden Länge eines dünnen Platindrahtes geschlossen.

1) Akadem. Monatsber. 1862. 343. (Gesammelte) Abhandlung. 287.



	in der Hauptschliefsung	
Nebendraht	Erwärm. d. Thermom.	Ablenk. d. Galvanom.
offen	20,8 Lin.	26,5 Scalentheile
	20,3	26
geschlossen	8,3	26
	8,5	26,3.

Während die Erwärmung im Hauptdrahte durch Wirkung des Nebendrahtes unter die Hälfte gesunken ist, blieb die magnetische Ablenkung unverändert. Die Magnetnadel ist ebenso untauglich, die Rückwirkung des Nebenstroms auf den Hauptstrom zu studiren, wie sie es ist, die Aenderung des Hauptstroms mit der Länge seiner Leitung aufzuzeigen.

Bei Schliefsung des Nebendrahts durch einen kurzen dicken Kupferdraht bleibt der Hauptstrom bekanntlich unverändert und nimmt ab, wenn man den Draht dünner und länger nimmt. Mit verhältnifsmäfsig kurzen Drahtlängen wurde der Gang des Hauptstroms erkannt, als die Schliefsung des Nebendrahts durch einen dünnen Platindraht vollzogen wurde. Bei allmäliger Verlängerung des Drahtes sank der Hauptstrom so lange, bis er einen kleinsten Werth erreicht hatte, und stieg dann bis zu seinem Werthe bei ungeschlossenem Nebendrahte. Da die Abnahme eines Nebenstroms durch Verlängerung seiner Leitung als oft geprüfte Thatsache vorlag, so war der durchaus verschiedene Verlauf des Haupt- und Nebenstromes selbstverständlich. Während der Hauptstrom bis zu einem kleinsten Werthe sinkt und dann zunimmt, sinkt der gleichzeitig vorhandene Nebenstrom fortdauernd. Vor dem Eintritte des Minimum des Hauptstroms entsprechen demnach *abnehmende* Nebenströme *abnehmenden*, nach dem Eintritte *zunehmenden* Hauptströmen. Damit diese merkwürdige Thatsache nicht übersehen werde, wie es leider geschehen ist, schien es mir nützlich, sie durch eine Versuchsreihe vor Augen zu legen.

Um mit handlichen Längen Platindraht ein rasches Steigen des Hauptstroms zu erhalten, mufste der Nebenstrom

in einem kurzen Drahte erregt werden (Elektr. Lehre 2. 305). Es wurden die ebenda (2. 279) beschriebenen kleinen, aus 13 Fuſs Kupferdraht gewundenen ebenen Spiralen gebraucht, die hier etwa $\frac{1}{2}$ Linie (sie waren nicht mehr ganz parallel) von einander entfernt aufgestellt wurden. Die eine (Haupt-) Spirale war in die Schlieſsung einer aus 3 Flaschen (jede von 2,6 Quadratfuſs innerer Belegung) bestehenden Batterie eingeschaltet, in der Schlieſsung befand sich auſser gutleitenden Messingstücken ein el. Thermometer mit einem $97\frac{1}{2}$ Lin. langen, 0,057 Lin. dicken Platindrahte. Die zweite (Neben-) Spirale erhielt ihre Schlieſsung durch einen kurzen Kupferdraht, den Platindraht eines Thermometers (231 Lin. lang, 0,057 Lin. dick) und zwei Kupferdrähte, zwischen deren Enden verschiedene Längen eines auf einem Rahmen im Zickzack ausgespannten 0,0554 Lin. dicken Platindrahtes eingeschaltet wurden. Beiläufig bemerkt, bestehen diese Verbindungsdrähte aus Kupfer von $\frac{5}{12}$ Lin. Dicke, sind mit Kautschuk bekleidet und aus 4 Stücken zusammengesetzt, von welchen zwei festgelegt, zwei auf dem Rahmen beweglich waren. Die Länge aller 4 Stücke beträgt 203,7 Zoll.

Die Werthe der Haupt- und Nebenströme ändern sich durch Aenderung der Haupt- und Nebenschlieſsung in verschiedenem Maaſse, aber der charakteristische Verlauf dieser Werthe, welcher aufzuzeigen ist, findet bei jeder Beschaffenheit der Schlieſsungen statt. Es kam hier nicht auf scharfe Bestimmung der Werthe an, die ich deſshalb nur aus je drei Beobachtungen der Thermometer, mit drei verschiedenen Elektricitätsmengen in der Batterie herleitete, und von welchen ich runde Verhältniſszahlen mittheile. Als der Platindraht des Rahmens noch nicht in die Nebenschlieſsung einging, diese also aus dem Drahte im Thermometer und den langen Kupferdrähten bestand, ist der Werth des Hauptstroms, wie der des Nebenstroms, 100 gesetzt.

Einschaltung in die Nebenschliefsung. Platindraht	Stärke des Hauptstroms	Nebenstroms
0	100	100
1,955 par. Fufs	76	71
3,91	67	53
7,82	62	34
15,64	67	18
31,28	74	7,9
62,56	91	etwa 2,6
101,66	104	
Nebenschl. offen	144.	

Durch fortgesetzte Verlängerung der Schliefsung des Nebendrahtes sank der Werth des Hauptstroms von 100 bis 62 und stieg darauf bis 104, während der Nebenstrom, der diese Aenderung bewirkte, von 100 bis zum Unmerklichen sank. Bei der letzten Verlängerung war der Werth des Nebenstroms nicht bestimmbar und schon bei der vorangehenden unsicher. Der Hauptstrom ging über seinen anfänglichen Werth hinaus und würde es noch mehr gethan haben, wenn mir auf dem Rahmen mehr Platindraht zu Gebote gestanden hätte. Daraus folgt, dafs schon bei der ersten Beobachtung, wo der Nebendraht allein durch die langen Kupferdrähte und den Platindraht des Thermometers geschlossen war und jeder Strom 100 gesetzt ist, eine kräftige Rückwirkung des Nebenstroms auf den Hauptstrom statt fand. In der That sieht man in der letzten Beobachtung, als die Nebenschliefsung offen, jene Rückwirkung also beseitigt war, den Werth des Hauptstroms 144. Dieser Strom ist durch die Einwirkung des Nebenstroms bis 62, also im Verhältnisse 100 zu 43 geschwächt worden.

Es ist hier wiederum die merkwürdige Thatsache aufgezeigt worden, dafs der in Bezug auf Elektricitätsmenge und Dichtigkeit constante Entladungsstrom der leydener Batterie einen Nebenstrom erregt, der auf die Dauer der Bewegung des erregenden Stromes wirkt, und die stärkste Wirkung

keineswegs dem stärksten Nebenstrome 100, bei der kürzesten Länge seiner Schliefsung, sondern dem bedeutend schwächeren Nebenstrome 34 zukommt. Wie der alleinstehende Hauptstrom nimmt auch der Nebenstrom mit der Verlängerung seiner Schliefsung unbedingt ab, aber es ist durch jene Thatsache klar, dafs er nicht, wie der Hauptstrom, als Funktion dieser Verlängerung allein dargestellt werden kann, worauf ich schon früher (Elektr. Lehre 2. 285) aufmerksam gemacht habe.

Rückwirkung zweier Nebenströme auf den Hauptstrom.

Wie verwickelt auch der Versuch über die Wirkung Eines Nebenstromes auf den Hauptstrom theoretisch schon ist, so ist Veranlassung da, ihn noch mehr zu verwickeln, indem man einen zweiten Nebenstrom von demselben Stücke der Batterieschliefsung erregt, wie der erste, auf den Hauptstrom wirken läfst. Dieser Fall entspricht nämlich einem bekannten Versuche, der fälschlich als Schirmung vor der Induction aufgefafst worden ist. Hat man in einem Nebendrahte einen Strom beobachtet, so kann dieser unmerklich lich gemacht werden durch Zwischensetzung einer gut leitenden Metallplatte zwischen Haupt- und Nebendraht. Ich habe mehre solche Versuche mit Platten von verschiedener Beschaffenheit und Dicke mitgetheilt und angegeben, dafs die Wirkung der Platte einem darin erregten Nebenstrome zuzuschreiben sey, der sich durch einen Funken bemerkbar machte, wenn die Platten mit Einschnitten versehen waren (Elek. Lehre 2. 320). Später habe ich die Wirkung eines Zwischendrahtes auf Haupt- und Nebenstrom untersucht und gebe den Versuch hier vollständig wieder, um die Weise anschaulich zu machen, in der die unten mitgetheilten Verhältnifszahlen gewonnen wurden.

Um einen Holzcylinder von 13 Zoll Höhe, $6\frac{1}{2}$ Zoll Breite sind drei Kupferdräthe, die mit *A*, *B*, *C* bezeichnet werden mögen, neben einander spiralförmig aufgewunden. Jeder Draht ($\frac{7}{12}$ Linie dick, 53 Fufs lang) bildet eine Spirale von

e. Die Anfänge der Drähte am obern
rs sind um $\frac{1}{3}$ des Umfangs von einander
so ihre Endigungen am untern Rande.
ben also gegen einander dieselbe Lage
ltig, welcher von ihnen in die Schliefsung
t. Der Draht *A* wurde in den Schlie-
ıs 3 Flaschen bestehenden Batterie ein-
ein el. Thermometer enthielt. *B* wurde
rdrähte und den dünnen Platindraht eines
Kreise geschlossen. *C* blieb offen oder
ı 23 Zoll langen $\frac{5}{8}$ Lin. dicken Kupfer-
Die Elektricitätsmenge der Batterie ist
sche mit $\frac{1}{2}$ Lin. Schlagweite bestimmt

	Erwärmung durch den Hauptstrom		
offen	*C* geschlossen	*B* geschl.	*B* u. *C* geschl.
Lin.	12,8	6,3	10,8
	17,3	8	15
	23,5	10,7	19,8
;	0,37	0,17	0,31

rschliefsung des Nebendrahts *C* ist der
indert geblieben, durch die Schliefsung
mit dem Platindrahte des Thermometers
zu 17 geschwächt, bei Schliefsung bei-
gehoben worden. Der ganz aus Kupfer
sungskreis *C* hat die Schwächung des
Theil wieder aufgehoben, die der Kreis *B*
draht des Thermometers bewirkt hatte.
h Schwächung des Nebenstroms im Kreise
en Versuche zeigen.

	Erwärmung durch den Nebenstrom in *B*	
	Draht *C* offen	geschlossen
	16,5	7,2
	25,8	9,9
	36,8	14
ad.	0,77	0,31

Wird der Draht *C* durch steigende Längen von Kupferdraht und Platindraht geschlossen, so nimmt der Nebenstrom in *B* anfangs zu, sinkt alsdann bis zu einem kleinsten Werthe und steigt dann, bis er seinen anfänglichen Werth erreicht. Ich habe diefs merkwürdige Verhalten bei Einwirkung eines zweiten Nebenstromes schon vor längerer Zeit aufgezeigt. Der Hauptstrom war dabei nicht untersucht worden und der Schliefsungsbogen der Batterie bestand aus gutleitenden Metalltheilen und einer Kupferspirale des Holzcylinders. Im Folgenden ist dieser Versuch dahin erweitert worden, dafs der Nebenstrom und zugleich der ihn erregende Hauptstrom gemessen wurde.

Die Spirale *A* des beschriebenen Holzcylinders [1]) und ein el. Thermometer mit einem $97\frac{1}{2}$ Lin. langen, 0,057 Lin. dicken Platindraht war in den Schliefsungsbogen einer Batterie von 3 Flaschen aufgenommen. Die Spirale *B* wurde durch zwei $\frac{5}{12}$ Lin. dicke Kupferdrähte (zusammen 3 Fufs $8\frac{1}{2}$ Zoll lang) und den 0,057 Lin. dicken, 231 Lin. langen Platindraht eines Thermometers geschlossen, die Spirale *C* durch verschiedene Kupferdrähte und steigende Längen des auf dem Rahmen ausgespannten Platindrahts geschlossen. Ich will die Spirale *C*, obgleich sie mit der Spirale *B* gleiche Lage gegen die Hauptspirale hatte, zur Unterscheidung als Zwischenspirale bezeichnen. Die Werthe der Ströme sind aus je drei Thermometerbeobachtungen hergeleitet. Die Verzögerungswerthe geben in Fufsen die Längen eines 0,2 Lin. dicken Platindrahts an, die der Zwischenspirale mit ihren Schliefsungen gleichwerthig sind.

1) Wegen Eintrocknung des Holzes mufsten die drei Drähte bis 52 Fufs $1\frac{1}{8}$ Zoll verkürzt werden und wurden zu besserer Befestigung vollständig in Siegellack eingelassen.

Zwischenspirale geschlossen durch				Werthe des			
	lang	dick	Verzög. werth	Hauptstroms		Nebenstroms	
				0,41	100	0,60	100
Kupfer	29 Zoll	0,63 Lin.	0,13	0,66	161	0,23	38
	203,7	0,42	0,69	0,59	144	0,36	60
Platin	0,965 Fuſs	0,0554	13,25	0,53	129	0,33	55
	1,955		26,15	0,50	122	0,31	52
	3,91		51,63	0,44	107	0,32	53
	7,82		102,58	0,41	100	0,38	63
	15,64		204,48	0,38	93	0,44	73
	31,28		408,38	0,38	93	0,50	83
	62,56		815,98	0,38	93	0,54	90
	101,66		1323,68	0,39	95	0,57	95

Bei den Werthen der ersten Zeile war die Zwischenspirale offen. Der Gang des Nebenstroms zeigt, wie in der früher veröffentlichten Tafel (El.-Lehre 2. 318), zwei kleinste Werthe. Das erste Minimum tritt überall bei der bestleitenden Schlieſsung der Zwischenspirale ein, das zweite Minimum bei einer Schlieſsung, die von der Zusammensetzung des Haupt- und Nebenbogens abhängt. Es kann nur zufällig seyn, daſs bei diesem zweiten Minimum die Verzögerungswerthe der Zwischenspirale hier und früher nahe zusammenliegen (26,15 und 24,35).

Wenn in der Nähe eines Nebenstroms von dem ihn erregenden Stücke des Hauptbogens ein zweiter Nebenstrom erregt wird, dem man zuerst die vollkommenste Leitung giebt und diese successiv verringert, so findet ein zweimaliges Sinken und Steigen des ersten Nebenstroms statt.

Einen ganz verschiedenen merkwürdigen Verlauf hat der gleichzeitig vorhandene Hauptstrom. Er erreicht seinen höchsten Werth zugleich mit dem Eintritte des ersten Minimum des Nebenstroms, sinkt danach fortwährend, ohne seinen Gang beim zweiten Minimum des Nebenstroms zu ändern und wird bald constant. In den vier letzten Beobachtungen liegt der zum ersten Male beobachtete Fall vor, daſs ein constanter Hauptstrom in einer unveränderten Nebenschlieſsung Nebenströme von verschiedenem Werthe er-

regt. ... nur durch ... Neben...
fortwäh... ...nenden Neben...
Hauptst... ...den ersten Nebenstro...
Die ... ...wentliche Verwickelung ...
daher, daſs dabei nicht nur zwei secun...
zugsweise Nebenströme genannt), sonde...
tiäre Ströme ins Spiel gezogen sind, die ...
die secundären Ströme und auf den Ha...
Die Hauptspirale erregt in B und in C e...
Strom, und die Spirale B erregt in C, un...
tertiären Strom.

Das erste Minimum (38) des Nebenstro...
rale B entspricht den bekannten Versuchen, ...
Induction auf einen Draht durch Nahestellu...
tenden P... aufgehoben erscheint, ein ...
geschwäch... Platte wird durch die Nähe eines geschlo...
Fände die Wirkung allein statt, so würde...
Nebenspirale nach seinem ersten Minimum fort...
rung der Leitung der Zwischenspirale fort...
müssen, da der Strom in der Zwischenspi...
mich direct überzeugt habe) durch die Ver...
dingt sinkt und seine schwächende Wirkun...
abnimmt. Daſs der secundäre Strom der Ne...
Verlängerung der Schlieſsung der Zwischen...
er auf 60 gestiegen ist, auf 55 und 52 fäll...
wieder steigt, ist der Rückwirkung des in...
erregten tertiären Stromes auf den secund...
zumessen. In einem frühern Versuche (E...
fand diese Rückwirkung allein statt, indem...
drahte entfernter Theil der Nebenschlieſsun...
Strom erregte, und war sehr bedeutend.
setzte Verlängerung der Leitung des tertiär...
der secundäre Strom von 100 auf 23 und sti...
Der Hauptstrom der Batterie hat seinen...
in der zweiten Beobachtung bei Schlieſsun...
spirale durch den 29 Zoll langen Kupferdra...
fsung würde für sich den Hauptstrom kaum...

die grofse Verstärkung rührt davon her, dafs der Hauptstrom bei der ersten Beobachtung, wo er 100 gesetzt ist, durch Einflufs des secundären Stromes in der Nebenspirale auf weniger als die Hälfte seiner Stärke gebracht war. Als die Nebenspirale und die Zwischenspirale geöffnet wurden, der Hauptstrom also jedem Einflusse entzogen war, erhielt ich für ihn den Werth 207. Sank der ihn schwächende secundäre Strom so bedeutend, wie es die zweite Beobachtung der Tafel zeigt, so mufste der Hauptstrom sich seinem anfänglichen Werthe wieder nähern. Durch die folgende Verlängerung der Schliefsung der Zwischenspirale wird der secundäre Strom wieder stärker und das Sinken des Hauptstroms ist eine nothwendige Folge davon. Aber nach dieser Schlufsfolge würde das Sinken des secundären Stromes bis zum zweiten Minimum ein entsprechendes Steigen des Hauptstromes bewirken müssen, wovon in der Tafel keine Spur merkbar wird. Ebenso auffallend ist das Constantwerden des Hauptstromes in den vier letzten Beobachtungen, wobei der secundäre Strom eine bedeutende Steigerung erfuhr. Es rührt Dies vermuthlich von der Einwirkung des tertiären Stromes in der Nebenspirale auf den Hauptstrom her, worüber indefs keine unzweideutigen Versuche vorliegen und auch kaum unzweideutig anzustellen wären. So bleibt die aufgezeigte Thatsache nur eine Mahnung zur Vorsicht bei der Deutung von Wirkungen des Hauptstroms in complicirten Versuchen.

Wirkung zweier Nebenströme auf einander.

Es ist oben die bekannte, häufig benutzte, Erfahrung angeführt worden, dafs ein Nebenstrom irgend einer Ordnung dadurch geschwächt wird, dafs dem Drahtstücke, in dem seine Erregung stattfindet, ein Draht parallel nahe gelegt und zum Kreise geschlossen wird. Faraday (*exp. resear.* 1092) hat bei der galvanischen Induction diese Thatsache rein empirisch aufgefafst als eine Uebertragung des Nebenstroms von dem einen Drahte auf den andern. In diesem Falle werden die beiden parallelen Drähte, weil

dasselbe Stück des inducirenden Drahtes auf sie erregend einwirkt, von Nebenströmen derselben Ordnung und gleicher Richtung durchflossen. Es war mir wahrscheinlich, dafs jene Schwächung an die Bedingung der *gleichen* Richtung der aufeinander wirkenden Nebenströme geknüpft sey, eine Annahme, die geprüft werden konnte, indem ich die Nebenströme durch zwei verschiedene Stücke des erregenden Drahtes induciren liefs.

In die Schliefsung der oben gebrauchten Batterie wurden, entfernt von einander, zwei ebene Spiralen aufgenommen, aus 53 Fufs eines $\frac{5}{8}$ und $53\frac{1}{2}$ Fufs eines $\frac{2}{3}$ Lin. dicken Kupferdrahts gewunden. Jeder Spirale stand in einer Linie Entfernung ihre Nebenspirale parallel gegenüber; die beiden in diesen erregten secundären Ströme wurden durch lange Kupferdrähte fortgeleitet und zur Wirknng auf einander gebracht. Dazu wurde ein Holzcylinder benutzt ($6\frac{1}{3}$ Zoll breit 9 Zoll hoch), um den zwei $\frac{5}{8}$ Lin. dicke Kupferdrähte, jeder 52 Fufs 1 Zoll lang, eine Linie von einander entfernt, neben einander zu cylindrischen Spiralen aufgewunden sind. Durch den einen dieser Drähte wurde der eine, durch den zweiten der andere secundäre Strom geleitet. Die Messung eines dieser Ströme wurde an einem in seine Schliefsung aufgenommenen el. Thermometer (darin Platindraht 231 Lin. lang, 0,057 Lin. dick) ausgeführt, während der zweite Drath offen blieb, oder durch Verbindungsdrähte mit der zweiten Nebenspirale in gleicher oder entgegengesetzter Weise verbunden war, wie der erste Drath mit der ersten Nebenspirale, so dafs die auf einander wirkenden Ströme die gleiche oder entgegengesetzte Richtung erhielten. Die folgenden Erwärmungen des Thermometers für die Einheit der Batterieladung sind aus je 6 Beobachtungen mit drei verschiedenen Elektricitätsmengen abgeleitet.

Nebenstrom	bei Einwirkung eines	
allein	gleichgericht.	entgegenger. Nebenstrom
0,37	0,25	0,60
100	67	162.

Der Schliefsungskreis des auf den gemessenen Nebenstrom einwirkenden Nebenstroms bestand hier ganz aus Kupferdraht; als in ihn ein 97½ Lin. langer, 0,057 Lin. dicker Platindraht eingeschaltet war, erhielt ich die folgenden Werthe:

Nebenstrom	bei Einwirkung eines	
allein	gleichgericht.	entgegenger. Nebenstroms
0,360	0,225	0,495
100	62	137.

In beiden Versuchsreihen wurde ein secundärer Strom in einem Drahte dadurch bedeutend geschwächt und verstärkt, dafs ein zweiter secundärer Strom einen parallel daneben liegenden Draht beziehlich mit gleicher und entgegengesetzter Richtung durchflofs. Gleiches geschieht, wenn statt der secundären, Ströme höherer Ordnung auf einander einwirken. Was für den untersuchten Strom des einen Drahts aufgezeigt worden, gilt auch für den Strom des zweiten Drahts, und es ist daher der Satz festgestellt:

Zwei Nebenströme derselben Ordnung, die in zwei getrennten einander benachbarten Drähten laufen, schwächen sich gegenseitig, wenn ihre Richtung in den Drähten die gleiche, und verstärken sich, wenn ihre Richtung einander entgegengesetzt ist.

Dieser Satz bildet ein Corollar zu früher gewonnenen Erfahrungen (El. Lehre Bd. 2 S. 313 und 337), die sich auf die Bewegung eines Hauptstroms oder Nebenstromes irgend einer Ordnung in einem einzigen Drahte bezogen. Der Draht wurde in die Form eines *N* oder *U* gebracht. Bei der ersten Form durchflofs der Strom die beiden parallelen Stücke des Drahts mit gleicher Richtung und war schwächer als wenn der Draht gerade ausgespannt war, bei der zweiten Form durchflofs er die Stücke mit entgegengesetzter Richtung und war stärker. Ich habe zu zeigen versucht[1]), dafs dies einfache Ergebnifs von der Wirkung zweier Ströme verschiedener Ordnung auf einander herrührte. Auch die hier dargelegte Erscheinung ist nicht eine

1) Akad. Monatsber. 1862. 356. (Gesammelte) Abhandl. 302.

einfache Wirkung zweier Ströme auf einander, da in den Drähten, in welchen die beiden secundären Ströme einander nahe traten, zwei tertiäre Ströme erregt worden sind, welche auf einander und auf die secundären Ströme wirkten. Ich will die Angabe dieser Wirkungen an eine Versuchsreihe knüpfen, in welcher aufser den oben beschriebenen Anordnungen des Apparats auch noch die getroffen war, dafs der zweite Draht auf dem Holzcylinder zwar geschlossen war, aber keinen secundären Strom führte. Die zur Schliefsung gehörige ebene Nebenspirale war dabei von ihrer Hauptspirale so weit entfernt worden, dafs sie von ihr nicht erregt wurde. Die folgenden Werthe sind aus je drei Beobachtungen abgeleitet.

Nebenstrom	bei Einwirkung eines		
allein	geschlossen. Drahts	gleichger.	entgegengr. Nebenstroms
0,37	0,46	0,24	0,57
100	124	65	154.

Bei der ersten Beobachtung circulirte ein secundärer Strom in dem einen Drahte des Holzcylinders und erregte in demselben Drahte einen tertiären Strom, der jenen bedeutend schwächte. Dieser geschwächte Strom ist 100 gesetzt. In der zweiten Beobachtung war der naheliegende Draht durch Kupfer vollkommen geschlossen, es wurde darin durch den secundären Strom ein tertiärer Strom erregt. Der tertiäre Strom im untersuchten Drahte, gleichgerichtet mit dem neu erregten, wurde durch jenen nach dem ausgesprochenen Satze geschwächt und der secundäre Strom erschien dadurch verstärkt (124) [1]. Als bei der dritten Beobachtung ein secundärer Strom durch den benachbarten Draht geschickt wurde, der mit dem des untersuchten Drahtes gleiche Richtung hatte, wurde in dem untersuchten Drahte ein tertiärer Strom erregt, der mit dem bereits darin vor-

1) Aehnliche Versuche finden sich zerstreut in meinen früheren Arbeiten. Die gröfsten Verstärkungen eines secundären Stroms durch Nahelegung eines geschlossenen Drahtes betrugen 100 zu 280 und 100 zu 265. (Gesammelte) Abhandlungen S. 297 und 299.

... auf den unter...

(65). ... diesen auf seinen ... Durch Umkehrung endlich ...
in dem benachbarten Drahte wurde
Drahte ein tertiärer Strom erregt, ...
...enen entgegengerichtet war. Diese ...
...deſshalb, statt mit ihrer Summe w...
...e, mit ihrer Differenz auf den secun...
...en gröſsten Werth erreichte (154).
...e Auseinandersetzung macht es eviden...
...g eines Nebenstroms durch Nahelegun...
...n des Drahtes zwei Bedingungen voraus...
...ſs einen Nebenstrom *derselben* Ordnung...
Richtung führen wie der Draht des zu s...
...roms. Im zweiten Versuche wurde ein s...
bedeutend verstärkt durch einen benachbar...
diesem zwar ein Strom gleicher Richtung a...
...nung erregt wurde, und im vierten Versuch...
...undäre Strom noch mehr verstärkt, weil im...
Drahte zwar ein secundärer Strom aber entg...
Richtung vorhanden war. Erst im dritten V...
...e *Schwächung* des untersuchten secundären S...
...er naheliegende Draht führte einen *secundären*...
...it jenem *gleichgerichtet* war.

...n bemerke ausdrücklich, um einem Miſsverstän...
...gegnen, daſs den beiden Drähten, in welchen d...
...ren Ströme einander nahe gebracht wurden, nu...
...mlichkeit wegen und um die Ergebnisse auffällig...
...n, die Spiralform gegeben worden ist. Hätte...
...e Drahtlängen gebrauchen oder mich mit klein...
...schieden der Stromstärke begnügen wollen, so k...
...e beiden Drähte neben einander gerade ausgesp...
...n und auf die Ergebnisse hätte die gegebene E...
...n gleicher Weise Anwendung gefunden.

... den Versuchen dieser Abhandlung wurde ein...
Mechaniker Borchardt verfertigte Elektrophor...
mit drei Kämmen und Kuchen angewendet, di...

in Pogg. Ann. (140. 168) beschrieben habe und zu schnellerer und sicherer Ladung von Batterien nochmals empfehlen kann [1]). Ein Polwechsel der Maschine ist weder hier noch bei Versuchen ohne Batterie vorgekommen und scheint durch den dritten Kamm und die Ableitung der einen Elektrode völlig beseitigt zu seyn.

V. *Zur Priorität der Auffindung der Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und dem Principe der kleinsten Wirkung;*
von Ludwig Boltzmann.

Hr. Clausius hat in einer am 7. November 1870 in der niederrheinischen Gesellschaft für Natur und Heilkunde vorgetragenen, und in diesen Annalen Bd. 142 S. 433 abgedruckten Abhandlung nachgewiesen, dafs sich der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie aus den Principien der analytischen Mechanik beweisen läfst und dafs die bezüglichen Rechnungen identisch sind mit den Rechnungen, die man beim Beweise des Princips der kleinsten Wirkung auszuführen pflegt. Ich habe nun dieselbe Sache bereits in einer der Wiener Akademie der Wissenschaften am 8. Februar 1866 überreichten Abhandlung, die in den 53. Band ihrer Sitzungsberichte aufgenommen wurde und den Titel hat »über die mechanische Bedeutung des

1) Ich habe angegeben, dafs der vertikale Kamm zufällig entfernter von der Scheibe stand, als die horizontalen Kämme und die Maschine sich besonders leicht am einzeln stehenden horizontalen Kuchen erregen liefs. Seitdem der vertikale Kamm näher an die Scheibe gerückt worden, ist die Maschine ebenso leicht am vertikalen Kuchen zu erregen, natürlich bei gleichem Erregungsmittel mit entgegengesetzter Polaritat, wie am horizontalen Kuchen.

zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie«, behandelt; und ich glaube behaupten zu können, dafs der vierte Abschnitt meiner mehr als vier Jahre früher publicirten Abhandlung den Resultaten nach gröfstentheils identisch mit der ebengenannten Abhandlung des Hrn. Clausius ist. Offenbar hatte daher derselbe sowohl meine als auch den betreffenden Theil einer späteren Abhandlung Loschmidt's ganz übersehen. Man braucht blofs in meinen Formeln die Bezeichnungen Hrn. Clausius einzuführen, um nach ein Paar Reductionen der einfachsten Art zu sämmtlichen Formeln des letzteren zu gelangen. Ja selbst in der Ableitungsweise herrscht, wie es bei der Identität des Gegenstandes nicht anders möglich ist, manche Uebereinstimmung. Um diese Behauptung zu beweisen, lasse ich hier den vierten Abschnitt meiner Abhandlung vom 6. Februar 1866 wörtlich folgen, wobei nur die vier Gleichungen (23a), (24a), (25a) und (25b), um sie später benennen zu können, numerirt worden sind.

Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie.

Der gewonnene Begriff der Temperatur macht es uns möglich, sofort zum Beweise des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie überzugehen und zwar soll derselbe in seiner allgemeinsten zuerst von Clausius aufgestellten Form

$$\int \frac{dQ}{T} \overline{\overline{<}} 0 \qquad (20)$$

dargethan werden.

Wir wollen, um nicht durch Einführung zu vieler neuer Gröfsen auf einmal die Rechnung zu verwirren, zunächst den Fall betrachten, dafs Druck und Gegendruck während des ganzen Processes einander gleich sind, so wie dafs im Innern des Körpers beständig entweder Wärmegleichgewicht oder ein stationärer Wärmestrom stattfindet, so dafs der Körper, wenn man den Procefs zu einer beliebigen Zeit unterbräche, in seinem augenblicklichen Zustand beharren würde. Für diesen Fall gilt in (20) das Gleichheitszeichen. Denken wir uns den Körper zunächst während einer gewissen Zeit bei constanter Temperatur und con-

... tem Volum und Druck B...
... einen krummlinige ... wollen nun
beschreiben. Wir kehre bei jed...
gewählte Atom (wenn auch
nach einer gewissen wir t_1 und t_2
Anfang und Ende Bewegung ...
n Geschwindigkeit und Bewegung ...
Ort zurück, beschreibe also eine ge...
wiederhole nach dieser Zeit seine B...
nicht in ganz gleicher, so doch in so ä...
mittlere lebendige Kraft während d...
mittlere lebendige Kraft des Atoms
langen Zeit angesehen werden kann
Temperatur jenes Atoms

$$T = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2}\, dt}{t_2 - t_1}$$

ist. Es werde nun jedem Atome eine unen...
bendige Kraft ε zugeführt und zwar so, daſs ...
mal auf die Kraft die Arbeitsleistung und Erhöhung ...
des Atoms verwendet wird, sich a...
denen Atome untereinander durchschnittlic...
zugewachsenen lebendigen Kraft mittheilen, so ...
fuhr nicht gleich anfangs so geschehen, ...
lange warten, bis das Wärmegleichgewich...
näre Strömung zurückgekehrt wäre und ...
herausstellenden mittleren Zuwachs an lebe...
der von jedem Atom bei der Zustandsänd...
durchschnittlichen Arbeit mit ε bezeichnen und
sich Druck und Volum des Körpers betr...
dern. Es wird dann offenbar das versch...
von der früheren unendlich wenig Zeit ...
schreiben. Wir bezeichnen nun die bef...
... an eine ... Ort der neuen Curve we...
... Atom ... Zeit ... unendlich ... selben ...

gkeit zurückkehrt, mit t'_2 und wol-
im Zähler von T stehenden In-

$$dt = \frac{m}{2}\int_{s_1}^{s_2} c\,ds$$

rential des Bogens der vom Atom
und s_2 die den Zeiten t_1 und t_2
dieses Bogens sind. Diese Ver-

$$\frac{m}{2}\int_{s'_1}^{s'_2} c'\,ds' - \frac{m}{2}\int_{s_1}^{s_2} c\,ds,$$

ezeichneten Gröfsen der veränder-
und s'_2 aber die den Zeiten t'_1
ögen der neuen Curve sind. Um
änzen Umgang nehmen zu können,
variabel betrachten und erhalten:

$$\frac{m}{2}\int_{s_1}^{s_2} (\delta c \,.\, ds + c\,\delta ds); \qquad (21)$$

$$ds = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{2}\,\delta\frac{mc^2}{2},$$

Y, Z die Componenten der auf
te nach den Coordinatenaxen sind:

$$+ Z\,dz$$

$$dx + \delta Y \delta y + Y \delta dy + \delta Z dz + Z \delta dz$$

$$z) + \delta X dx - dX \delta x + \delta Y dx - dY \delta y$$
$$+ \delta Z dz - dZ \delta z.$$

d berücksichtigt zur Bestimmung
dafs, wenn die rechte Seite $= 0$
so erhält man:

$$\delta\frac{mc^2}{2}-\varepsilon=X\delta x+Y\delta y+Z\delta z+$$
$$+\int(\delta X dx-dX\delta x+\delta Y dy-dY\delta y+\delta Z dz-dZ\delta z).$$

Hier stellt der Ausdruck links die Differenz der lebendigen Kräfte, der Ausdruck rechts in der ersten Zeile die vom Atom gewonnene Arbeit, daher nothwendig das Integral in der zweiten Zeile die an andere Atome mitgetheilte lebendige Kraft dar; dieselbe braucht zwar nicht für jede Zeit zu verschwinden, aber ihr Mittelwerth während der Zeit t_2-t_1, daher auch das Integral über diesen Zeitraum erstreckt, ist unserer Annahme gemäfs $=0$. Die Berücksichtigung dieser Thatsache ergiebt daher:

$$\int_{t_1}^{t_2}\frac{dt}{2}\delta\frac{mc^2}{2}=\frac{t_2-t_1}{2}\varepsilon+\frac{1}{2}\int_{t_1}^{t_2}(X\delta x+Y\delta y+Z\delta z)dt$$
$$=\frac{t_2-t_1}{2}\varepsilon+\frac{m}{2}\int_{t_1}^{t_2}\left(\frac{d^2x}{dt^2}\delta x+\frac{d^2y}{dt^2}\delta y+\frac{d^2z}{dt^2}\delta z\right)dt, \qquad (22)$$

eine Formel, die übrigens auch direct aus dem Umstande folgt, dafs ε die Summe der dem Atom im Mittel zugewachsenen lebendigen Kraft und der von ihm durchschnittlich geleisteten Arbeit ist.

Weiter ergiebt sich wegen $ds=\sqrt{dx^2+dy^2+dz^2}$ und $c=\frac{ds}{dt}$

$$\frac{m}{2}\int_{s_1}^{s_2}c\,\delta ds=\frac{m}{2}\int_{s_1}^{s_2}\left(\frac{dx}{dt}d\delta x+\frac{dy}{dt}\delta dy+\frac{dz}{dt}d\delta z\right) \qquad (23)$$

Substituirt man die Werthe (22) und (23) in die Gleichung (21), so wird:

$$\frac{m}{2}\delta\int_{s_1}^{s_2}c\,ds=\frac{t_2-t_1}{2}\varepsilon+\int_{t_1}^{t_2}d\,\frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\delta x+\frac{dy}{dt}\delta y+\frac{dz}{dt}\delta z\right)=$$
$$=\frac{t_2-t_1}{2}\varepsilon+\left\{\frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\delta x+\frac{dy}{dt}\delta y+\frac{dz}{dt}\delta z\right)\right\}_{t_1}^{t_2}$$

Weil nun aber das Atom zu den Zeiten t_1 und t'_1 gerade dieselbe Lage und Geschwindigkeit, wie zu den Zei-

ten t_2 und t'_2 hat, daher auch die Variationen zur Zeit t_1 denselben Werth wie zur Zeit t_2 haben, so nimmt das letzte Glied für beide Gränzen denselben Werth an, verschwindet also und es bleibt:

$$\varepsilon = \frac{m\delta\int_{s_1}^{s_2} c\,ds}{t_2 - t_1} = \frac{2\delta\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2}\,dt}{t_2 - t_1} \qquad (23a)$$

welcher Werth, durch die Temperatur dividirt, liefert:

$$\frac{\varepsilon}{T} = \frac{2\delta\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2}\,dt}{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2}\,dt} = 2\delta \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2}\,dt.$$

Nehmen wir zunächst an, die Temperatur so wie die zugeführte Wärme sey während des ganzen Processes gleich für alle Theile des Körpers, so sind die gemachten Voraussetzungen erfüllt; alsdann ist aber die Summe aller ε gleich der gesammten dem Körper zugeführten Wärmemenge gemessen in Arbeitseinheiten. Nennen wir letztere δQ, so ist also:

$$\delta Q = \Sigma\varepsilon = 2\Sigma \frac{\delta\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2}\,dt}{t_2 - t_1} \qquad (24)$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\Sigma\varepsilon = 2\delta\Sigma \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2}\,dt.$$

Wenn nun die Temperatur des Körpers von Theil zu Theil veränderlich ist, so können wir uns denselben jedesmal in so kleine Elemente dk zerlegen, dafs man in denselben Temperatur und Wärmezufuhr als gleichförmig ansehen kann; bezeichnet man alsdann die irgend einem Elemente sowohl von aufsen als auch von den übrigen Theilen des Körpers zugeführte Wärme mit $\delta Q \,.\, dk$, so ist wie früher:

$$\frac{\delta Q}{T} \cdot dk = 2\delta \Sigma \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt,$$

wo die Summe über alle Atome des Elementes dk zu erstrecken ist; daher:

$$\int \frac{\delta Q}{T} dk = 2\delta \Sigma \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt;$$

wenn man hier sowohl das Integral als auch die Summe über den ganzen Körper nimmt.

Hieraus ist ersichtlich, dafs das Integral

$$\int\int \frac{\delta Q}{T} dk,$$

wo sich die eine Integration auf das Zeichen δ bezieht, und das von Clausius die Entropie des Körpers genannt wurde, den Werth

$$2\Sigma \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt + C \qquad (24a)$$

besitzt und zwischen gleichen Gränzen verschwindet, wenn Druck und Gegendruck immer gleich sind.

Wäre zweitens diese Bedingung nicht erfüllt, so könnte man in jedem Augenblicke durch Hinzufügung neuer Kräfte diese Gleichheit herstellen. Die Wärmemenge, die in diesem letzteren Falle, der durch die hinzugedachten Kräfte auf den vorher betrachteten zurückgeführt ist, zugeführt werden müfste, um die gleichen Veränderungen des Volums und der Temperatur des Körpers in allen seinen Theilen hervorzubringen, mufs der Gleichung

$$\int\int \frac{\delta Q}{T} dk = 0$$

genügen; allein dieselbe ist nothwendig gröfser als die wirklich zugeführte, indem sie bei einer Ausdehnung des Körpers auch noch den Druck der hinzugedachten nothwendig positiven Kräfte zu überwinden hat; bei einer Zusammendrückung aber immer ein Theil der drückenden Kräfte hinweggedacht und daher auch die von letzteren erzeugte

Wärme im Falle des gleichen Druckes zugeführt werden mufs. Es gilt also für die wirklich zugeführte Wärme nicht mehr das Gleichheitszeichen, sondern es wird:

$$\int\int \frac{\delta Q}{T} dk < 0.$$

Ich will zunächst bemerken, wie man die Zeiten t_1, t_2, t'_1 und t'_2 und die dazugehörigen Bögen zu wählen hätte, falls das Atom eine auch nach beliebig langer Zeit nicht geschlossene Curve beschriebe. Zunächst müfste man die Zeiten t_1 und t_2 so weit von einander abstehend denken, dafs die mittlere lebendige Kraft während $t_2 - t_1$ die wahre mittlere lebendige Kraft wäre, also wohl am besten so weit abstehend, als man nur immer will. Dann müfsten t'_1 und t'_2 so beschaffen seyn, dafs der Ausdruck

$$\frac{dx}{dt}\delta x + \frac{dy}{dt}\delta y + \frac{dz}{dt}\delta z \tag{25}$$

für beide dieselben Werthe annimmt. Man überzeugt sich leicht, dafs dieser Ausdruck gleich dem Product aus der Geschwindigkeit, der Verschiebung $\sqrt{\delta x^2 + \delta y^2 + \delta z^2}$ des Atoms und dem Cosinus des Winkels ist, den die Richtungen beider einschliefsen. Der zweiten Bedingung wird also am einfachsten genügt, wenn man s'_1 und s'_2 in jenen Punkten voraussetzt, wo die durch s_1 und s_2 zur ursprünglichen Bahncurve gelegten Normalebenen die variirte Bahn schneiden, für welchen Fall der Ausdruck (25) für beide Gränzen verschwindet. Uebrigens würde die Variation der Gränzwerthe, selbst wenn diese Bedingung nicht erfüllt wäre, in Vergleich zur Variation des Integrals verschwinden, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird. Alsdann gelten ganz dieselben Schlüsse, die früher auf geschlossene Bahnen angewendet wurden, und man erhält wieder:

$$\int\int \frac{\delta Q}{T} dk = 2\Sigma \log \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{\int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{mc^2}{2} dt},$$

wenn τ_1 und τ_2 die Gränzen
dem zur untern Gränze des In
stande entspricht. Man könnt
Werth des Integrals zwischen
nicht verschwinde, weil, wenn
benen Weise fortfährt, durch s
deren Durchschnittspunkt mit d
eine Normalebene usw. zu lege
bei schliefslicher Rückkehr zur
ihr denselben Punkt s_1 trifft; al
wird sich in einer endlichen mit
während wachsenden Distanz von

$$\int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{mc^2}{2} dt$$ nur um e

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt$$ von τ und der Quotient

schieden seyn

$$\frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{\int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{mc^2}{2} dt}$$

sich um so mehr der Einheit, also s
Nulle nähern, je mehr man $t_2 - t_1$ und
Integrale wachsen läfst, also je genau
lebendige Kraft nimmt; sind jedoch
von $\iint \frac{dQ}{T} dk$ verschieden, so übertriff
das Andere im Allgemeinen eine endlich
daher auch ihr Quotient und dessen Log
unendlichen Anwachsens beider eine end
diese Auseinandersetzung eigentlich nicht
mathematische Präcisirung des Satzes, dafs
falls sie in keiner endlichen Zeit geschlos
einer unendlichen Zeit als geschlossen ans
Man sieht leicht, dafs unsere Schlüsse
tung der darin vorkommenden Gröfsen in

vollkommen unabhängig sind und daher zugleich ein Theorem der reinen Mechanik beweisen, welches dem zweiten Hauptsatze gerade in derselben Weise entspricht, wie das Princip der lebendigen Kräfte dem ersten; es ist diefs, wie ein Blick in unsere Rechnungen lehrt, das Princip der kleinsten Wirkungen, jedoch in einer etwas allgemeineren Form, in der es etwa so ausgesprochen werden kann:

»Wenn ein System von Punkten unter dem Einflufs von Kräften, für die das Princip der lebendigen Kräfte gilt, beliebige Bewegungen macht, und dann allen Punkten eine unendlich kleine lebendige Kraft zugeführt wird und alle gezwungen werden sich auf unendlich nahen Curven zu bewegen, so ist $\delta \Sigma \frac{m}{2} \int c\,ds$ gleich der Summe der zugeführten lebendigen Kraft, multiplicirt mit der halben Zeit, während der die Bewegung geschieht, wenn die Summe der Producte aus den Verschiebungen der Punkte, ihren Geschwindigkeiten und den Cosinus der Winkel beider für beide Gränzen gleich sind, z. B. die neuen Ausgangspunkte in den durch die alten Gränzpunkte gelegten Normalebenen der alten Bahnen liegen.«

Dieser Satz giebt, wenn man die zugeführten lebendigen Kräfte und die Variation der Gränzen gleich Null setzt, das Princip der kleinsten Wirkungen in seiner gewöhnlichen Form.

Man könnte das Problem auch umgekehrt auffassen; es würde dann, wenn man den zweiten Hauptsatz als theoretisch und experimentell bereits hinlänglich begründet ansähe oder gar, wie Zeuner in seiner neuen Auflage der mechanischen Wärmetheorie die Temperatur als den integrirenden Divisor des Differentialausdrucks δQ definirte, die gegebene Ableitung den Beweis liefern, dafs der reciproke Werth der mittleren lebendigen Kraft eines Atoms integrirender Factor von δQ ist und daher die Temperatur gleich dem Product dieser mittleren lebendigen Kraft in eine willkürliche Function der Entropie seyn mufs. Diese vollkommen willkürliche Function müfste auf ähnliche Weise, wie es

in der ersten Abtheilung geschah, bestimmt werden; denn es ist klar, dafs man blos mittelst des zweiten Hauptsatzes den Temperaturbegriff niemals von ihr befreien kann.

Schliefslich will ich noch mit wenigen Worten die Anwendbarkeit der Formel (24) zur Berechnung der Wärmecapacität berühren. Die Differentiation der Gleichung

$$T = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{m c^2}{2} \, dt}{t_2 - t_1}$$

liefert nämlich:

$$\delta T = \frac{\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{m c^2}{2} \, dt}{t_2 - t_1} - \frac{\int_{t_2}^{t_1} \frac{m c^2}{2} \, dt}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\delta (t_2 - t_1)}{t_2 - t_1};$$

die auf Temperaturerhöhung verwendete Wärme δH wird gefunden, indem man δT bezüglich aller Atome summirt sie ist also:

$$\delta H = \Sigma \frac{\delta \int_{t_1}^{t_1} \frac{m c^2}{2} \, dt}{t_2 - t_1} - \Sigma \frac{\int_{t_2}^{t_1} \frac{m c^2}{2} \, dt}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\delta (t_2 - t_1)}{t_2 - t_1}$$

und die Vergleichung mit Formel (24) liefert:

$$\delta Q = 2 \delta H + 2 \Sigma \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{m c^2}{2} \, dt}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\delta (t_2 - t_1)}{t_2 - t_1};$$

es ist also die geleistete innere und äufsere Arbeit

$$\begin{aligned} \delta L &= \delta H + 2 \Sigma \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{m c^2}{2} \, dt}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\delta (t_2 - t_1)}{t_2 - t_1} \\ &= \Sigma \frac{\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{m c^2}{2} \, dt}{t_2 - t_1} + \Sigma \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{m c^2}{2} \, dt}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\delta (t_2 - t_1)}{t_2 - t_1} \end{aligned} \qquad (25\,a)$$

und die Gröfse

$$\delta Z = \int \frac{\delta L}{T}\, dk = \Sigma \frac{\delta \int\limits_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2}\, dt}{\int\limits_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2}\, dt} + \Sigma \frac{\delta (t_2 - t_1)}{t_2 - t_1};$$

das von **Clausius** mit dem Namen Disgregation belegte Integral hat also den Werth:

$$Z = \Sigma \log \int\limits_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2}\, dt + \Sigma \log (t_2 - t_1) + C \qquad (25\,b).$$

Für den Fall, dafs sich $t_2 - t_1$, was wir als die Schwingungsdauer eines Atoms betrachten können, nicht ändert, hat man

$$\delta (t_2 - t_1) = 0$$

daher:

$$\delta Q = 2\,\delta H; \quad \delta L = \delta H;$$

d. h. die zugeführte Wärme theilt sich in zwei Theile, von denen der eine auf Erwärmung, der andere auf Arbeitsleistung verwendet wird.

Nimmt man an, der Körper habe durchaus gleiche Temperatur und es werde dieselbe auch durchaus gleichmäfsig erhöht, so wird

$$\frac{\int\limits_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2}\, dt}{t_2 - t_1} \quad \text{und} \quad \delta \frac{\int\limits_{t_1}^{t^2} \frac{mc^2}{2}\, dt}{t_2 - t_1}$$

für alle Atome gleich und die Wärmecapacität γ durch $\frac{\delta Q}{p\,\delta T}$ ausgedrückt, wenn man Wärme und Temperatur wieder in Arbeitseinheiten mifst und p das Gewicht des Körpers ist. Es erfolgt aber:

$$\gamma = \frac{\delta Q}{p\,\delta T} = \frac{2\,\delta \int\limits_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2}\, dt}{\frac{p}{N}\left[\delta \int\limits_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2}\, dt - \int\limits_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2}\, dt \,.\, \frac{\delta (t_2 - t_1)}{t_2 - t_1}\right]}.$$

Hier ist N die Anzahl der Atome im Körper und kann, wenn a das Atomgewicht oder für zusammengesetzte Körper Molecülgewicht, n die Anzahl der Atome im Molecül ist,

$$\frac{p}{N} = \frac{a}{n}$$

gesetzt werden. Für den Fall $\delta(t_2 - t_1) = 0$ wird also

$$\frac{a\gamma}{n} = 2;$$

daher das Product aus specifischer Wärme und Atomgewicht doppelt so grofs, als für absolute Gase bei constantem Volum, wo es $= 1$ wird. Dieses Gesetz will Masson auf experimentellem Wege für feste Körper bestätigt gefunden haben (siehe die bereits erwähnte Abhandlung »Sur la correlation etc.« *Ann. de Chim., Ser. III, vol.* 53); es würde also daraus ein derartiger Isochronismus der Schwingungen der Atome für feste Körper folgen; wahrscheinlich ist jedoch der Vorgang etwas complicirter und ich werde vielleicht ein anderes Mal auf die Anwendung dieser Formeln auf feste Körper zurückkommen, in denen jedenfalls der Grund für die angenäherte Gültigkeit des Dulong-Petit und Neumann'schen Gesetzes zu liegen scheint.

Diefs ist der Wortlaut jenes Abschnitts meiner Abhandlung. Um dieselbe mit der des Hrn. Clausius zu vergleichen, müssen wir zuerst die in beiden Abhandlungen gebrauchten Bezeichnungen nebeneinander stellen. Die Zeichen d und δ sind von Hrn. Clausius in demselben Sinne gebraucht worden, wie von mir; nur drückt bei mir δ ganz allgemein eine Variation aus, wie man sie in der Variationsrechnung immer versteht, während Hr. Clausius in einer ganz speciellen Weise variirt, indem er mit jedem Zeit-Moment des variirten Zustandes einen ganz bestimmten Zeitmomente des ursprünglichen vergleicht ... übereinkommt ... Art der Variation ... er mit jed... will. Ein... dafs bei dieser speciellen Art der Variation die Variation des Mittelwerthes ... Gröfse g... Mittelwerthe ihrer Variation ist. E...

bezeichnen wir alle auf die Wärmetheorie Bezug habenden Gröfsen (Q, T, L, Z, S ....) in derselben Weise. Nur in der Bezeichnung der mechanischen Gröfsen herrscht eine Verschiedenheit. Die Zeit, welche ein Atom braucht, um seine geschlossene Bahn zu beschreiben, bezeichne ich mit $t_2 - t_1$, Hr. C. bezeichnet sie mit i, die mittlere lebendige Kraft eines Atoms bezeichne ich mit $\frac{1}{t_2 - t_1}\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt$, Hr. C. mit $\frac{m}{2}\overline{v^2}$ oder h. Um also die Bezeichnung in meinen Formeln mit der des Hrn. C. conform zu machen, braucht man in den ersteren blofs zu setzen:

$$A \left\{ \begin{array}{lcl} i & \text{statt} & t_2 - t_1 \\ i\frac{m}{2}\overline{v^2} \text{ oder } ih & \text{statt} & \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt \\ i\,\overline{X\delta x + Y\delta y + Z\delta z} & \text{statt} & \int_{t_1}^{t_2} dt(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z). \end{array} \right.$$

Die ersten bemerkenswerthen Formeln, zu denen Hr. C. gelangt, sind seine Formeln (17), (18) und (19); dieselben sind identisch mit der ersten der Gleichungen (22) meiner Abhandlung; nimmt man in derselben die Bezeichnungsvertauschungen A vor, so lautet nämlich meine Formel (22)

$$i\frac{m}{4}\,\overline{\delta v^2} = \frac{i\varepsilon}{2} + \frac{i}{2}\,\overline{X\delta x + Y\delta y + Z\delta z}.$$

Multiplicirt man mit $\frac{2}{i}$ und berücksichtigt, dafs bei der Variationsmethode des Hrn. C. $\overline{\delta v^2} = \delta\overline{v^2}$ ist, so ergiebt sich:

$$\frac{m}{2}\,\delta\overline{v^2} = \varepsilon + \overline{X\delta x + Y\delta y + Z\delta z} \qquad (1).$$

Die Gröfse ε ist dabei durch meine Formel (23a) bestimmt, welche nach Vornahme der Bezeichnungsvertauschungen A lautet:

$$\varepsilon = \frac{2\delta\left(i\frac{m}{2}\overline{v^2}\right)}{i} = \frac{\delta i}{i} m\overline{v^2} + m\,\delta\overline{v^2}.$$

Substituirt man diesen Werth in die obige Gleichung (1) und schafft alles auf die linke Seite des Gleichheitszeichens, so erhält man sofort:

$$\overline{X\delta x + Y\delta y + Z\delta z} + \frac{m}{2}\delta\overline{v^2} + \frac{\delta i}{i} m\overline{v^2} = 0,$$

was mit den Gleichungen (17), (18) und (19) der Abhandlung des Hrn. C. identisch ist. Bei der nun folgenden Einführung der Gröfsen, welche auf die mechanische Wärmetheorie Bezug haben, gehen wir insofern auseinander, dafs ich zuerst die zugeführte Wärmemenge δQ betrachte und aus ihr erst zum Schlusse die geleistete Arbeit δL ableite, während Hr. C. den umgekehrten Weg einschlägt. Da jedoch die gesammte zugeführte Wärmemenge immer gleich ist der Summe der auf Erhöhung der lebendigen Kraft und auf geleistete Arbeit verwendeten, so ist es auch nicht schwer den Zusammenhang weiter zu verfolgen. Ich definire nämlich die Gröfse ε als die einem Atome zugeführte Wärmemenge (vergl. meine beiden Sätze »es werde nun jedem Atome eine unendlich kleine lebendige Kraft ε zugeführt, und zwar so, dafs dieselbe jedesmal auf die Arbeitsleistung und Erhöhung der lebendigen Kraft dieses Atoms verwendet wird« und »alsdann ist aber die Summe aller ε gleich der gesammten dem Körper zugeführten Wärmemenge gemessen in Arbeitseinheiten«. Die Gröfse ε ist aber nach meiner Gleichung (22)

$$\varepsilon = \frac{1}{t_2 - t_1}\int_{t_1}^{t_2} dt\,\delta\frac{mc^2}{2} - \frac{1}{t_2 - t_1}\int_{t_1}^{t_2} dt(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z).$$

Bei mir ist daher die einem Atome zugeführte Wärmemenge die Summe des mittleren Zuwachses seiner lebendigen Kraft und des Mittelwerthes von $-(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z)$. Daraus folgt unmittelbar, dafs bei mir die auf Arbeitsleistung verwendete Wärmemenge δL der Mittelwerth von $-(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z)$, also nach Hrn. C. Bezeichnung die Gröfse $\delta \overline{U}$ ist, und diefs ist sie auch bei Hrn. C. (siehe dessen Gleichung (20)); und zwar sage ich: »Wäre die

Zufuhr nicht gleich anfangs so geschehen, so würden wir so lange warten, bis das Wärmegleichgewicht oder die stationäre Strömung zurückgekehrt wäre und den alsdann sich herausstellenden mittleren Zuwachs an lebendiger Kraft mehr der von jedem Atome bei der Zustandsänderung geleisteten durchschnittlichen Arbeit mit ε bezeichnen. Ich setze also, wie Hr. C. voraus, dafs die Wärmezufuhr nicht in einer einzigen Bewegungsphase geschieht und definire ε als die im ganzen zugeführte Wärme. Also auch in der wärmetheoretischen Interpretation des mechanischen Satzes unterscheiden wir uns nicht, wenn gleich Hr. C. seine Gleichung in etwas anderer und viel ausführlicherer Weise begründet. Ich kann diefs auch umgekehrt durch Vergleichung der Resultate beweisen. Die Gröfse δL habe ich nur für viele materielle Punkte und zwar in der Formel (25 a) entwickelt. Um die für ein Atom geltende Formel zu erhalten, brauchen wir jedoch blofs das Summenzeichen wegzulassen. Thun wir diefs und nehmen noch die Bezeichnungsvertauschungen A vor, so geht meine Formel (25a) über in

$$\delta L = \frac{\delta (i h)}{i} + h \frac{\delta i}{i}$$

oder nach Ausführung der Variation:

$$\delta L = \delta h + 2 h \delta \log i,$$

worin man sofort die Gleichungen (21), (22) und (23) des Hrn. C. wiedererkennt. Ebenso erhalten wir die Disgregation eines materiellen Punktes, indem wir in meiner Formel (25) die Bezeichnungsvertauschungen A vornehmen und das Summenzeichen unterdrücken. Die genannte Formel geht dann über in

$$Z = \log (h i) + \log i = \log (h i^2),$$

was wieder mit dem von Hrn. C. unmittelbar nach Entwicklung der Gleichung (24) für die Disgregation gefundenen Werthe übereinstimmt.

Ich will nur noch bemerken, dafs ich die Thatsache, dafs die Kräfte X, Y, Z in meinen Rechnungen ebenfalls als der Variation unterworfen anzusehen sind (nach der Ausdrucksweise Hrn. C., dafs sich das Ergal ebenfalls ändern kann), allerdings blofs insoferne erwähnt, dafs ich sage:

»Zugleich sollen sich Druck und Volumen des Körpers unendlich wenig ändern«, womit ja bereits ausgesprochen ist, dafs sich die auf den Körper wirkenden Kräfte ebenfalls im allgemeinen verändern sollen, wie man denn überhaupt, so lange diese Kräfte unverändert bleiben, nur eine einzige independente Variable hat, also gar nicht von vollständigen und unvollständigen Differentialausdrücken sprechen kann. Dabei sey noch erwähnt, dafs ich gerade so, wie Hr. C. meine Sätze durch Betrachtung eines einzigen materiellen Punktes fand, wenn ihm, während er beständig eine geschlossene Bahn beschreibt, eine unendlich kleine lebendige Kraft zugeführt wird und gleichzeitig das Wirkungsgesetz der auf ihn wirkenden Kräfte sich verändert. Da jedoch eine Veränderung des Wirkungsgesetzes der Atome in der Natur nicht vorkommt, begnügte ich mich, die Rechnung so zu führen, dafs dabei die Unveränderlichkeit des Wirkungsgesetzes nirgends vorausgesetzt wird, und blofs beizufügen, dafs sich der Druck ändern kann. Das Verdienst, die Möglichkeit dieser Veränderung zuerst ausdrücklich betont zu haben, gebührt daher Hrn. C.

Nun kommt Hr. C. auf das Princip der kleinsten Wirkung zu sprechen. Er sagt nach einigen vorbereitenden Bemerkungen:

»Diese Gleichung ist der Form nach dieselbe, wie die, welche für einen einzelnen beweglichen Punkt den Satz von der kleinsten Wirkung ausdrückt. In der Bedeutung ist freilich insoferne noch ein Unterschied, als wir bei Ableitung unserer Gleichungen vorausgesetzt haben, dafs die ursprüngliche und veränderte Bewegung in geschlossenen Bahnen geschehen, welche in keinem Punkte zusammenzufallen brauchen, während bei dem Satze von der kleinsten Wirkung vorausgesetzt wird, dafs beide Bewegungen von einem gemeinsamen Anfangspunkte bis zu einem gemeinsamen Endpunkte stattfinden. Indessen ist dieser Unterschied für den Beweis unerheblich, indem die Ableitung der Gleichung (24) unter beiden Voraussetzungen in gleicher Weise geschehen kann, wenn man unter i das eine Mal die Um-

laufszeit und das andere Mal diejenige Zeit versteht, welche der bewegliche Punkt bedarf, um aus der gegebenen Anfangslage in die gegebene Endlage zu kommen.«

Diese Analogie mit dem Principe der kleinsten Wirkung war mir natürlich ebenfalls nicht entgangen. Meine Worte sind folgende:

»Man sieht leicht, dafs unsere Schlüsse von der Bedeutung der darin vorkommenden Gröfsen in der Wärmelehre vollkommen unabhängig sind und daher zugleich ein Theorem der analytischen Mechanik beweisen, welches dem zweiten Hauptsatze gerade in derselben Weise entspricht, wie das Princip der lebendigen Kräfte dem ersten. Es ist diefs wie ein Blick in unsere Rechnungen zeigt, das Princip der kleinsten Wirkung, jedoch in einer etwas allgemeineren Form, in der es etwa so ausgesprochen werden kann. Wenn ein System von Punkten unter dem Einflusse von Kräften, für die das Princip der lebendigen Kräfte gilt, beliebige Bewegungen macht und dann allen Punkten eine unendlich kleine lebendige Kraft zugeführt wird und alle gezwungen werden, sich auf unendlich nahen Curven zu bewegen, so ist $\delta \Sigma \frac{m}{2} \int c\, ds$ gleich der Summe der zugeführten lebendigen Kraft multiplicirt mit der halben Zeit, während welcher die Bewegung geschieht, wenn die Summe der Producte aus den Verschiebungen der Punkte, ihren Geschwindigkeiten und den Cosinus der Winkel beider für beide Gränzen gleich sind, z. B. die neuen Ausgangspunkte in den durch die alten Gränzpunkte gelegten Normalebene der alten Bahnen liegen. Dieser Satz giebt, wenn man die zugeführten lebendigen Kräfte und die Variation der Gränzen gleich Null setzt, das Princip der kleinsten Wirkung in seiner gewöhnlichen Form.«

Man sieht leicht, dafs die Art und Weise, wie ich den Satz ausspreche, dem Wesen nach identisch ist mit der des Hrn. C., nur ist mein Satz noch etwas allgemeiner. Es ist nämlich klar, dafs wenn, wie Hr. C. vorausgesetzt, die alte und neue Bahn geschlossen ist, jedesmal auch die von mir aufgestellten Bedingungen erfüllt sind.

Nun folgt in der Abhandlung des Hrn. Clausius der Uebergang von einem einzigen zu einem System materieller Punkte. Auch die hiebei vorkommenden Unterschiede von meiner Abhandlung berühren das Wesen der Sache nicht. So setze ich die mittlere lebendige Kraft eines Atoms geradezu gleich seiner Temperatur, Hr. C. hingegen setzt sie gleich der Temperatur multiplicirt mit einem constanten Factor mc, wobei der Factor m den Zweck hat ein endliches Temperaturmaaſs zu gewinnen, der Factor c aber den Beobachtungen (namentlich Kopp's) über die Ausnahmen vom Dulong-Petit'schen Gesetze zu genügen. Lassen wir die Frage nach der Ursache jener Ausnahmen offen, so ist jedenfalls klar, daſs die Hinzufügung dieses Factors unsere Rechnungen über den zweiten Hauptsatz nur ganz unwesentlich modificirt. Nur den Uebergang von den geschlossenen zu den nicht geschlossenen Bahnen bewerkstelligt Hr. C. in anderer Weise, als ich dieſs that, wobei allerdings die Anwendbarkeit der für ungeschlossene Bahnen nicht immer geltenden Gleichung

$$\int_{t_1}^{t_2}\frac{mc^2}{2}\,.\,dt=\int_{\tau_1}^{\tau_2}\frac{mc^2}{2}\,.\,dt$$

auf Wärmeprobleme noch eines exacten Beweises bedürfte. Aehnlicher mit der Ableitungsweise des Hrn. C. ist jedoch dieser Uebergang in einer am 25. Februar 1869 der Wiener Akademie der Wissenschaften vorgelegten Abhandlung Loschmidt's, worin derselben eine zweite Darstellung meiner ganzen Schluſsweise liefert. (59. Band der Sitzbr. der Wiener Akad.)

Ich will hier noch eine Zusammenstellung meiner Schlu-
formeln mit denen des Hrn. C. beifügen. Hr. C. bezeich-
net in denselben die mittlere lebendige Kraft eines At-
mit mcT, während ich sie mit $\frac{1}{t_2-t_1}\int_{t_1}^{t_2}\frac{mc^2}{2}dt$ bezei-
Man muſs also, um die Bezeichnungen homogen zu ma-
in meinen Formeln

$$\left.\begin{array}{ll} i \text{ statt } & t_2 - t_1 \\ mcTi \text{ statt } & \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt \end{array}\right\} B$$

schreiben. Dadurch geht die erste der Formeln (24) meiner Abhandlung über in

$$\delta Q = 2\Sigma \frac{\delta(mcTi)}{i}$$

oder nach Multiplication mit T und Division durch dieselbe Gröfse unter dem Summenzeichen (was erlaubt ist, da T für alle Punkte denselben Werth hat.

$$\delta Q = 2T\delta\Sigma mc \log(Ti),$$

was mit der Formel (35) des Hrn. C. identisch ist. Meine Formel (24a) giebt uns die Entropie. Bezeichnen wir dieselbe mit S und führen die Bezeichnung des Hrn. C. ein, so erhalten wir:

$$S = 2\Sigma mc \log(Ti) + C,$$

welche Gleichung mit der Gleichung (36) des Hrn. C. übereinstimmt. Nur fehlt das calorische Arbeitsäquivalent, da ich die Wärme immer in mechanischem Maafse gemessen voraussetze. Machen wir die Bezeichnungsvertauschungen (B) in meiner Formel (25a), so erhalten wir

$$\delta L = \Sigma \frac{\delta(mcTi)}{i} + \Sigma mcT \frac{\delta i}{i} = T\delta\Sigma mc \log(Ti^2),$$

also die Formel (34) des Hrn. C., deren Division durch T uns die Disgregation ebenfalls in Uebereinstimmung mit Hrn. C. liefert. Ich denke hiemit meine Priorität der Entdeckung der mechanischen Bedeutung des zweiten Hauptsatzes nachgewiesen zu haben und kann schliefslich nur meine Freude darüber aussprechen, wenn eine Autorität vom Rufe des Hrn. Clausius zur Verbreitung der Kenntnifs meiner Arbeiten über mechanische Wärmetheorie beiträgt.

Graz, den 16. Mai 1871.

VI. Beiträge zur Kenn... einiger sein...
von E. Gerland und R...
(Auszug aus den Archives Néerlandai...)

Die ebenso wichtige, als kein... aufgeklärte Rol... hin genügend ... spielt, läfst jede... Pflanzenleben ... als von einiger... Kenntnifs woh... defshalb die Unter... unternahmen ... dargelegt werden solle... Folgenden ... mal die Aenderun... kes willen, ein... Chlorophyll mit der ... bewahrtes Chl... zu standen uns 18... lernen, — hier ... ll und einige sei... von Chlorophyll ... um das Verhalten ... gung — sodann ... mehrerer dieser letzte... Beziehung, me... Chlorophylls zu vergl... mit dem des ... skopische Untersuchu...

Die spectro... mit dem Desaga'sche... Weise ... physikalischen Institutes, das ... licher ... freundlichst zur Verfügung ste... sigen ... Soleil'sche Lampe, der ... uns ... diente eine ... an violetten Strahlen re... anstatt des ... werden konnte, da diese ... angewendet und den sämmtlichen v... Chlorophyll vollständig absorbirt werden ... Derivaten ...

Um die Absorptionsspectren bei ... und Concentration von der absorbirenden ... und so darzustellen, dafs die Uebereinstimmung ... Zeichnung ... Beobachtung leicht und ... werden könne, verfuhren wir auf folg... beobachteten Spectren wurden nach den ... Spectrum bot, mit möglichster Berücksich... ven Intensität der einzelnen Streifen u...

Ueberganges in das volle Licht mit Bleistift auf passendes Coordinatenpapier aufgezeichnet.

Aus den erhaltenen Zeichnungen erhielten wir die in Fig. 1 bis 6 Taf. II mitgetheilten Spectren, indem wir ganz nach J. Müller's Vorgang[1]) die Curve, die den unbeschatteten Theil des Spectrums vom beschatteten trennt, in ein Coordinatensystem, dessen Abscisse die Scalen des Spectroskops, also die nebeneinander gebrochenen verschieden farbigen Strahlen, dessen Ordinate die verschiedenen Dicken oder Concentrationsstufen der absorbirenden Schicht angiebt, zeichneten. Diefs geschah so, dafs wir die Theile der Abscissen, die im beschatteten Theil des Spectrums liegen, als gerade Linien auszogen und ihre markirten Endpunkte durch einen stetigen Zug verbanden. Der erste Streifen im Roth oder das Ende des im Gesichtsfelde des Fernrohrs befindlichen Spectrums nach seiner brechbareren Seite hin, ist nun immer tief schwarz, an beiden sind auch jedesmal ganz successive Uebergänge in das gänzlich unbeschattete Spectrum wahrzunehmen. Eine in beliebiger Richtung hindurchgelegte gerade Linie schneidet also Stellen mit allen möglichen Intensitäten und kann somit sehr gut als Intensitätenmaafsstab dienen. Einen solchen kann man aufserdem auch sehr leicht anfertigen, wenn man, wie diefs z. B. in Fig. 4 Taf. II geschehen ist, für eine beliebige Abscisse und eine willkührlich anzunehmende Ordinate die Curve der Intensität eines dunkeln Streifens entwirft. Bezeichnet man nun in jeder der ausgezogenen Linien die Punkte zwischen denen die gröfste gleichbleibende Absorption stattfindet und verbindet die Punkte gleicher Intensität, wie sie sich aus der Beobachtung ergeben, durch einen stetigen Zug, führt diese Linie gleicher Helligkeit nach Art der Niveaulinien der Geodäten bis an eine Stelle, wo das volle Schwarz, z. B. des ersten Streifens, nach und nach in die Spectralfarbe übergeht; so erhält man hierdurch sofort die relative Intensität, welche der fraglichen Linie gleicher Helligkeit entspricht. Geht diese Linie an einer Stelle über die

1) Pogg. Ann. LXXII, S. 76.

Gränze des Spectrums hinaus, so schliefst man ihren äufsersten Punkt durch eine punktirte Linie einfach an den folgenden an. Auf diese Weise erhält man also eine Figur, ähnlich der, welche Stokes[1]) sah, als er einen beleuchteten Spalt, unter den ein Reagensglas mit concentrirter alkoholischer Chlorophyllösung mit vorsichtig darauf gebrachtem Alkohol gestellt war, durch ein Prisma betrachtete. Auch bei einer solchen Art der Darstellung sind freilich Willkührlichkeiten nicht ganz zu umgehen, wenn man nicht sehr zahlreiche Beobachtungen anstellen will; sind dieselben jedoch bezeichnet, so steht der dadurch entstehende Mangel an vollständiger Genauigkeit, deren Erreichung kaum Werth haben würde, nicht im Verhältnifs zu der auf die Beobachtungen zu verwendenden Mühe. Auch wird man selten soviel Linien gleicher Helligkeit erhalten, dafs dadurch die Genauigkeit der Zeichnung beeinträchtigt würde; man hat höchstens soviel nöthig, als Streifen ungleicher Helligkeit vorhanden sind.

Die so erhaltene Fig. 1 Taf. II stellt die alkoholische Auflösung von Chlorophyll dar, welches aus den Blättern von *Brassica oleracea, Var. crispa* erhalten war. Wir bezeichnen hier mit Hagenbach[2]) die auftretenden dunklen Streifen von dem weniger brechbaren Ende ausgehend mit römischen Ziffern. Den vom genannten Forscher zuerst gesehenen hellen Streifen im Blau links von V beobachteten wir sehr gut. Streifen I zeigte sich durch einen sehr wenig helleren Raum in zwei getrennt, die wir I*a* und I*b* nennen wollen. Diefs ist zuerst von Schönn[3]) bemerkt, dessen Beobachtung uns jedoch erst zu Gesicht kam, als wir bereits mit der Redaction der vorliegenden Arbeit bebeschäftigt waren. Doch hat genannter Forscher den Verlauf beider Streifen bei verschiedener Concentration, der sich aus Fig. 1 Taf. II ergiebt, nicht untersucht.

Das Spectrum der 1865 aus den Blättern von *Tilia eu-*

1) Pogg. Ann. Ergänzungsband IV.
2) Pogg. Ann. CXLI.
3) Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie IX, 1870.

ropaea dargestellten alkoholischen Lösung war das des modificirten Chlorophylls, wie Fig. 2 Taf. II ergiebt. Die Lösung war an einem dunklen Orte aufbewahrt und hatte demnach in den 5½ Jahren eine weitere Aenderung nicht erlitten. Auch das Spectrum des modificirten Chlorophylls zeigte den Streifen I deutlich in zwei gegliedert.

Als wir eine Chlorophylllösung in wäfsrigem Alkohol in einem grofsen Glaskolben auf dem Sandbade eindampften, wobei die Flüssigkeit nicht ins Kochen gerieth, wurde lange bevor dieselbe verdampft war, alles Chlorophyll niedergeschlagen. Dasselbe zeigte sich als modificirt, die darüberstehende braune Flüssigkeit, die, wie die spectroskopische Untersuchung ergab, noch geringe Mengen von Chlorophyll enthielt, roch deutlich nach Aldehyd. Da aufser dem Chlorophyll die Lösung Wachs in gröfseren Mengen enthalten konnte, so wurde der Versuch mit einer Auflösung von weifsem Wachs in wäfsrigem Alkohol wiederholt. Dabei trat der Aldehydgeruch nicht auf. Diese Beobachtung scheint für die Richtigkeit der Ansicht Timiriaseff's [1]) zu sprechen, der dafür hält, dafs modificirtes Chlorophyll durch Reduction des frischen entstehe.

Auch Licht, welches durch festes Chlorophyll gegangen war, zeigte dieselben Absorptionsstreifen. Es ist schwer, es in gleichmäfsig dünner Schicht auf eine Glasplatte niederzuschlagen. Indem wir aber den Spalt durch einen horizontal vorgesetzten weiter sehr verkürzten, gelang es durch Probiren auf der Platte Stellen zu finden, namentlich an der Gränze von wegen ihrer Dicke kein Licht mehr durchlassenden Schichten, welche die Streifen deutlich zeigten. Dafs Hagenbach aufser dem Streifen I keine anderen im durch festes Chlorophyll gegangenen Lichte sah, erklärt sich wohl aus der Undurchsichtigkeit des Papiers, auf welches er das zu untersuchende Chlorophyll auftrug. Durch darauf gebrachten Aether wurde dasselbe durchsichtiger, so dafs die schwächeren Streifen, die durch festes Chlorophyll

1) Timiriaseff's Resultate in der Botanische Zeitung Bd. 27 S. 885. Genaueres über seine Arbeit ist unseres Wissens noch nicht mitgetheilt.

wegen seiner ungleichmäfsigen körnigen Beschaffenheit nie so sichtbar werden, wie durch gelöstes, bemerkt werden konnten.

Ebenso fanden wir im Gegensatz zu Hagenbach, aber in Uebereinstimmung mit Stokes, Sachs[1]), Askenasy[2]) und Schönn in dem Licht, welches durch grüne Blätter gegangen war, alle Absorptionsstreifen des frischen Chlorophylls. Vielleicht erklärt sich das abweichende Resultat Hagenbach's durch den Umstand, dafs diese Streifen immer nur undeutlich und bei Blättern, welche zu welken beginnen, kaum noch sichtbar sind. Frische Blätter zeigten sie indessen immer; wurden dieselben nach Schönn's Vorgang zwischen zwei Glasplatten eingeschlossen, so nahe vor die Lampe gebracht, dafs sie während der Beobachtung dörrten, so traten sie deutlicher hervor.

Die von Schönn gegebene Erklärung dieses Vorganges glauben wir um etwas weniges modificiren zu müssen. Das durch die Blätter, so lange sie noch nicht gedörrt sind, gehende Licht wird durch die sich vielfach wiederholenden Uebergänge aus Luft in Zellwand, aus dieser in Wasser und Chlorophyll, vielfach von der geradlinigen Bahn abgelenkt. Dadurch wird nicht nur die Helligkeit des auf das Prisma fallenden Lichtes vermindert, sondern auch die Deutlichkeit der Streifen beeinträchtigt. Sind die Blätter gedörrt, so sind die Zellwände zusammengefallen und es bilden sich, namentlich wenn das Blatt zwischen zwei Glasplatten geprefst ist, zusammenhängendere Chlorophyllschichten, während zugleich das Wasser weggenommen ist und die Zwischenräume zwischen den Zellwänden kleiner geworden sind. Doch können dann, wie es in der That der Fall ist, die Streifen nur bis zu einem gewissen Grade deutlich werden, den die zunehmende Dörrung nicht mehr erhöht.

1860 glaubte Frémy gefunden zu haben, dafs die grüne Farbe des Chlorophylls aus der Mischung der gelben und

1) Sitzungsberichte der k. k. Akad. der Wiss., Wien, Bd. XLIII.

2) Botanische Zeitung, Bd. XXV. 1867.

grünen Farbe zweier als seine Bestandtheile anzusehenden Körper entstehe, des Phylloxanthins und Phyllocyanins [1]). Die durch Askenasy 1867 angestellte spektroskopische Untersuchung ergab jedoch bereits die Grundlosigkeit dieser Annahme; Schönn kam sogar zu dem Resultate, dafs das Verfahren Frémy's das Chlorophyll in zwei Bestandtheile gar nicht zerlege, sondern dafs sein Phylloxanthin nichts anderes sey als modificirtes Chlorophyll.

Unsere Versuche haben diese Ansicht nur bestätigt. Das Spectrum des 1865 dargestellten Phyllocyanins zeigt Fig. 3 Taf. III. Derselbe Körper frisch dargestellt gab genau das nämliche. Das Spectrum des 1865 dargestellten Phylloxanthins giebt Fig. 4 Taf. III. Es kommt mit dem des modificirten Blattgrüns überein, nur dafs Streifen I eine deutlichere Gliederung zeigt. Neben Streifen I*a* und I*b* tritt noch ein sehr wenig dunkler Streifen I*c* nahe bei der Fraunhofer'schen Linie *C* auf. Das Spectrum des neuerdings dargestellten Phylloxanthins zeigt Fig. 5. Es zeigt Streifen I*b* nur schwach, I*c* sehr deutlich. Streifen IV zeigte aber nur eine Zweitheilung. Streifen III und V sind etwas nach dem violetten Ende des Spectrums hin verschoben, was dieses Spectrum dem des frischen Chlorophylls näher bringt. Sieht man von diesen Theilungen ab, deren letztere die Chlorophylllösung höchstens in sehr undeutlichen Spuren zeigt und denen als charakteristisches Erkennungszeichen wohl kein grofser Werth zukommt, so darf man annehmen, dafs das Phylloxanthin nichts anderes ist als modificirtes Chlorophyll; frisches Phylloxanthin zeigt eine bemerkenswerthe Verschiebung von Streif III und V im Sinne des frischen Chlorophylls.

Auch die von uns angestellte spectroskopische Untersuchung eines grünen und eines gelben nach Kromeyers [2])

1) *Compt. rend.* 1860, auch *Annales des sciences naturelles. Botanique.* 1860.

2) H. Ludwig in Bley's Archiv der Pharmacie, Bd. CVI im Auszuge Chem. Centralblatt 1861 und Kopp und Will, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1861.

Methode aus dem Chlorophyll dargestellten Stoffes, die wir vornahmen, ergab, dafs sie nicht das Chlorophyll zusammensetzen können. Dasselbe zeigte Micheli[1]) von den nach einer andern 1865 von Frémy[2]) angegebenen Methode aus dem Chlorophyll dargestellten Stoffen.

Dennoch scheint dasselbe aus zwei Körpern, einem grünen und einem gelben zusammengesetzt, die sich einfach durch mechanisches Filtriren durch Beinschwarz trennen lassen. Diefs fand 1868 Filhol[3]), sowie auch, dafs er beide Körper durch Behandeln des Chlorophylls mit Oxalsäure oder Weinsäure getrennt erhalten konnte. Die spectroskopische Untersuchung beider Stoffe, die Filhol nicht vorgenommen, ergab das Fig. 6 Taf. III gezeichnete Absorptionsspectrum. Dasselbe unterscheidet sich nur dadurch vom Chlorophyllspectrum, dafs der hellere Streifen zwischen V und dem Ende des Spectrums bei wachsender Concentration etwas länger sichtbar bleibt, als bei modificirtem Chlorophyll. Die Untersuchung des gelben Filtrats zeigte nach ihrer Neutralisation keine Absorptionsstreifen mehr, absorbirte nur den Fig. 6 durch $\alpha\beta$ begränzten brechbareren Theil des Spectrums. Auch zeigte sie keine Spur von Dichroismus. Das Spectrum des modificirten Chlorophylls erhält man demnach durch Aufeinanderlagerung des grünen und des gelben nach Filhol dargestellten Stoffes.

Auch aufserdem zeigt der grüne Stoff Filhol's ein dem Chlorophyll analoges Verhalten. Dampft man die alkoholische Lösung ein und löst den Rückstand, was leicht geht, in Aether auf, so wird Salzsäure, der ätherischen Lösung zugesetzt, wie die der Chlorophyllösung zugesetzte, schön smaragdgrün. Während aber bei dieser die trüb gewordene Aetherschicht gelb mit einem Stich ins Grüne erscheint, erscheint sie bei jener nur weifslich grün. Trennt man die grüne Schicht ab und neutralisirt die Säure mit Ammoniak,

1) *Archives des sciences de la bibliothèque universelle de Genève*, 1867, im Auszuge Botan. Zeitung Bd. XXV.

2) *Compt. rend. T. LXI.*

3) *Annales de chim. et de phys.* 4. *Sér. T. XIV.*

so scheidet sich in beiden Fällen eine untere klare Auflösung von Salmiak ab, über der eine olivenfarbige oder maigrüne Schicht bleibt, jene wenn die Säure der Chlorophyll-, diese wenn sie der grünen Lösung Filhol's zugesetzt war. Beide entstehenden Farben sind denen der ursprünglichen Lösung gleich. Die Sättigung der Säure scheint also, wofür auch die spectroskopische Untersuchung spricht, den ursprünglichen Stoff wiederherzustellen.

Hiermit stimmt auch die Angabe Timiriaseffs überein, welcher fand, dafs die näheren Bestandtheile des Chlorophylls ein gelber Körper, den er Phylloxanthin nennt und die Ammoniakverbindung eines grünen Körpers des Chlorophyllin sey. Dieser Ammoniakverbindung verdanke das Chlorophyll seine charakteristischen Absorptionsstreifen. Ammoniak erzeugte jedoch in der alkoholischen Lösung einen grünen unlöslichen Niederschlag, der sich in Salzsäure löste. Wir müssen dahin gestellt seyn lassen, ob der grüne Stoff Filhol's mit dem Chlorophyllin Timiriaseff's oder dessen Ammoniakverbindung übereinkomme.

Durch anhaltendes Kochen in Alkohol erhielten wir aus trocknen Blättern, wie sie in den letzten Tagen des Decembers noch an mehreren Stämmchen von *Fagus silvatica* hingen, eine braungelbe Lösung, die auf den ersten Blick mit dem gelben Derivate Filhol's identisch scheint. Mit Oxalsäure behandelt, verhielt sie sich aber wie Chlorophylllösung und liefs sich, wie jene, in eine grüne stark fluorescirende und in eine gelbe ganz und gar nicht dichroitische Flüssigkeit zerlegen. Die Absorptionsspectren der beiden stimmten genau mit den Derivaten Filhol's überein, die grüne Lösung hatte wohl einen Stich ins Gelbliche. Das Verhalten der braunen neutralisirten Lösung aus gelben und grünen Blättern war ebenso das nämliche. Das Verhalten der beiden grünen und gelben Lösungen gegen Salzsäure war auch dasselbe. Die mikroskopische Untersuchung gelber Blätter zeigt, in Uebereinstimmung hiermit, mit wenigen Chlorophyllkörnchen eine Menge Körnchen eines gelben Stoffes. Mit dem Gelbwerden der Blätter scheint also das

Chlorophyll zu schwinden, indem es entweder absorbirt oder in den gelben Stoff umgewandelt wird.

Leiden im Februar 1871.

VII. *Ueber den Stofs elastischer Körper und eine numerische Bestimmung der Stofszeit; von Heinr. Schneebeli.*

Die Gesetze des Stofses elastischer Körper sind seit ihrer ersten wissenschaftlichen Untersuchung durch Wallis, Wren und Huyghens[1]) (1669) bis jetzt nur nach einer Seite untersucht worden; man hat nämlich immer nur auf das Endresultat Rücksicht genommen, während der eigentliche Vorgang des Stofses ziemlich mystisch blieb. Der Grund liegt hauptsächlich darin, dafs der Stofs elastischer Körper in einer ganz minimen Zeit vor sicht geht, die sich mit den gewöhnlichen Zeitmessungsmitteln gar nicht bestimmen läfst. Indessen hat schon im Jahre 1845 Pouillet[2]) ein sehr sinnreiches Mittel angegeben, um vermittelst des Galvanometers solche äufserst kurzen Zeiträume zu messen. Er läfst nämlich auf ein feines Galvanometer einen ziemlich starken Strom von beiläufig sechs Daniell'schen Elementen während einer sehr kurzen Zeit wirken. Das Galvanometer wird einen Ausschlag zeigen und zwar je nach der Dauer des Stromes wird die Nadel mehr oder weniger abgelenkt werden. Ist nun das Galvanometer auf irgend eine Weise so calibrirt, dafs man für jeden Ablenkungswinkel desselben den Zeitwerth bei bestimmter Stromstärke kennt, so kann man dasselbe sofort als Chronoskop benutzen.

Um nun auf dieses Princip gegründete Anwendungen zu machen, war es vor Allem aus nöthig, eine geeignete

1) Fischer, Geschichte der Physik, Bd. I, S. 360.

2) Pouillet, Pogg. Ann. Bd. 64, S. 452.

Einrichtung zu treffen, um aus dem Ausschlag des Galvanometers sofort die Zeit, während welcher der Strom wirkte, oder also das Ereignifs stattfand, zu bestimmen.

Pouillet benutzte zu diesem Zwecke eine rotirende Glasscheibe, auf der als Radius eine schmaler Streifen Zinnfolie aufgeklebt und leitend mit der Axe verbunden war. Ist nun die Axe der eine Pol einer Batterie, während der andere Pol derselben in Form einer Feder auf der Scheibe schleift, so ist der Strom nur geschlossen, wenn die Feder auf dem Streifen schleift, also nur während einem sehr kleinen Theil der Umdrehungszeit. Die Berührungszeit kann man nun entweder gröfser oder kleiner machen, indem man nur die Feder entweder nach dem Centrum oder der Peripherie hinbewegt, oder auch indem man die Umdrehungsgeschwindigkeit ändert. Auf diese Weise kann man sich eine Tabelle anlegen, in der für jede Berührungszeit der zugehörige Galvanometerausschlag angegeben ist. Mit dem so calibrirten Galvanometer kann man dann ohne weiteres die Dauer von Ereignissen bestimmen, indem man den Versuch einfach so einrichtet, dafs während der Ereignisse der Strom durch das Galvanometer geht und nachher in der Tabelle für den betreffenden Ausschlag die zugehörige Zeit entnimmt, natürlich immer constanter Strom vorausgesetzt.

Die angeführte Art der Kalibrirung des Galvanometers, so plausibel sie auch ist, leidet aber doch in der Ausführung an so viel Mängeln, dafs man für genaue Untersuchungen davon abstrahiren mufs. Als geeignetester Ersatz für die rotirende Scheibe erschien das Pendel, das bei seiner horizontalen Bewegung über ein Blättchen schleift, oder auch ein entweder frei- oder auf einer schiefen Ebene fallender Körper, der während einer kurzen Strecke seines Falles einen Strom schliefst. Beide haben vor der Scheibe den grofsen Vortheil, dafs ihre Bewegung ganz regelmäfsig ist und in jedem Moment ganz genau ermittelt werden kann. Ich benutzte das erstere, und zwar will ich seine Einrichtung beschreiben, in der ich es nach vielen Bemühungen gebrauchen konnte.

§. 1. Calibrirung des Galvanometers mit dem Pendel [1]).

Das Pendel, das man zum Calibriren benutzte, besteht aus mehreren starr verbundenen Stäben, die in einer horizontal drehbaren Axe eingesetzt sind und welche am andern Ende zu einer 11 Pfd. schweren Messingkugel gehen. In dem durch die Kugel gehenden Stift sind neben einander drei Stücke einer Uhrfeder eingelöthet von etwa 15^{mm} Länge. Unter dem Pendel befindet sich ein verschiebbarer Tisch, auf dem ein Streifen glasharter Strahl in Kammmasse eingesetzt ist. An der Stelle, wo die Feder über den Streifen weggeht, stöfst gegen denselben auf der einen Seite eine Glasplatte, die mit demselben in einer horizontalen Ebene liegt, und zwar ist der trennende Spalt sehr fein.

Die Feder schleift zuerst auf dem Glas, die drei Theile derselben werden dadurch in dieselbe Ebene gedrückt und es gelangen so ihre Endpunkte als eine gerade Linie auf den Stahlstreifen. Auf diese Weise ist ein grofser Uebelstand der Methode vermieden, indem das Springen der Federn an der Spalte beinahe unschädlich gemacht ist; denn die Wahrscheinlichkeit, dafs alle drei Federn gleichzeitig theilweise über den Streifen springen, ist jedenfalls gering; die Versuche mit dieser Einrichtung haben auch immer schöne constante Werthe geliefert, während diefs mit einer einzigen Feder nicht der Fall war.

Das Stahlstück ist genau geschliffen, so dafs es unter dem Mikroskop der Theilmaschine als ein scharf begränztes Band erscheint.

Die Dimensionen der Vorrichtung waren folgende:

Länge des Pendels von der Mitte der Axe bis zur Spitze der Feder:

$$L = 2320^{mm}.$$

1) Für diejenigen, welche sich vielleicht mehr für diese Anordnung interessiren, will ich erwähnen, dafs sich eine schematische Zeichnung derselben in der Vierteljahrsschrift der Zürcher naturf Gesellschaft 1869 befindet.

Länge des mathematischen Pendels (durch Versuch) bestimmt:

$$l = 2160^{mm}.$$

Breite des Stahlstreifens:

$$b = 0^{mm},850.$$

Aus diesen Gröfsen können wir dann sofort berechnen, wie lange für verschiedene Elongationen des Pendels der Strom geschlossen ist.

Es ist nämlich die Berührungszeit oder die Zeit des Stromschlusses:

$$t = \frac{b'}{v}.$$

Unter b' haben wir zu verstehen die Streifenbreiten b, vermehrt um das schleifende Stück der Feder Δb. Die Gröfse Δb kann man nicht bestimmen, man mufs daher suchen, dieselbe so klein wie möglich zu machen; man erreichte diefs, indem man der Feder eine schwache Biegung gab, so dafs sie nur auf ihre Kante auflag.

v ist die Geschwindigkeit des Endpunktes der Feder, wenn das Pendel seine tiefste Lage erreicht hat; man erhält dieselbe auf folgende Weise:

Ist l die Länge des mathematischen Pendels
L » » » materiellen Pendels
φ die Elongation des Pendels,

so ergiebt sich sofort:

$$v = \frac{L}{l} \sqrt{2gh}$$

worin:

$$h = l(1 - \cos\varphi).$$

Zur Beobachtung dieser sehr kurzen Ströme diente ein fein gestelltes Meyerstein'sches Galvanometer mit Spiegelablesung und als elektromotorische Kraft 1 oder 2 gut gereinigte Bunsen'sche Elemente, die wirklich allen Anforderungen sehr gut entsprachen.

Man bildete nun, um das Galvanometer zu calibriren, eine Tabelle, bei welcher eine Columne die Anzahl der durch das Fernrohr abgelesenen Scalentheile, um welche die Nadel abgelenkt und die zweite Columne die entsprechende

Zeit des Stromschlusses enthielt, welche aus den verschiedenen Pendelelongationen ermittelt wurde.

Da aber die Berührungszeiten umgekehrt proportional sind den Wurzeln aus den Fallhöhen des Pendels, hat man der Einfachheit wegen $\frac{1}{\sqrt{H}}$ hingesetzt.

Um nun ferner den Zusammenhang zwischen der Berührungszeit und dem Galvanometerausschlag übersichtlich darzustellen, trug man die erhaltenen Resultate graphisch auf, $\frac{1}{\sqrt{H}}$ als Abscisse und die zugehörigen Ausschläge des Galvanometers als Ordinate. Man erhielt auf diese Weise ziemlich genau eine gerade Linie, die annähernd durch den Nullpunkt des Coordinatensystems geht oder mit anderen Worten, das für die Versuche sehr wichtige Resultat:

Der Ausschlag des Galvanometers ist proportional der Zeit des Stromschlusses; man kann daher das eine für das andere setzen.

Die Zeiträume in denen man den Strom wirken liefs variiren ungefähr zwischen 0,00015 bis 0,00070 Secunden.

Nach diesen einleitenden Untersuchungen konnte nun die eigentliche Aufgabe, die man sich gestellt hatte, leicht gelöst werden. Es sollte nämlich untersucht werden, von welchen Umständen hängt beim Stofs elastischer Körper die Berührungszeit derselben ab.

Das untersuchte Material war ausschliefslich glasharter Stahl; ferner prüfte ich vorerst einen speciellen Fall des Stofses, nämlich wo derselbe gegen eine feste Ebene ausgeübt wurde. Als feste Ebene benutze man die Stirnfläche eines festgeschraubten Stahlcylinders von etwa zwei Meter Länge und 36^{mm} Durchmesser. Ich möchte indefs hier schon erwähnen, dafs man sich wahrscheinlich auf diefs Material bei ferneren Untersuchungen wird beschränken müssen, da alle andern Metalle bei einem einigermafsen intensiven Stofse permanente Einbiegungen erhalten und so von keinem Interesse seyn können.

Der Stofs war immer ein gerader, centraler Stofs. Was

nun schliefslich die Anordnung betrifft, so war sie folgendermafsen: der feste Stahlstab, dessen eine Stirnfläche glashart und gut polirt war, wurde auf einen schweren Tisch festgeschraubt und in metallische Verbindung mit dem Galvanometer gebracht.

Der stofsende Körper, entweder Cylinder oder Kugeln, wurden pendelartig aufgehängt und zwar immer an dieselben Drähte, die oben an einem verschiebbaren Stativ befestigt waren. Von einem dieser beiden Drähte ging nun ein Verbindungsdraht zur Säule und von dieser zum Galvanometer. Der Strom war also nur geschlossen, wenn der stofsende Körper die feste Ebene berührte, und konnte also nur während dieser Zeit, der *Stofszeit*, das Galvanometer afficiren. Da wir nun aber früher bewiesen haben, dafs die Berühungszeit in diesen Gränzen porportional ist der Anzahl Scalentheile um welche der Magnet abgelenkt wird, konnte man zur Vergleichung der Stofszeiten einfach den Ausschlag des Galvanometers benutzen. Es wird eine solche relative Vergleichung genügen, um wenigstens die qualitativen Gesetze des Stofses aufzufinden. Ich gebe daher im Folgenden einfach die Ausschläge des Galvanometers unter den verschiedenen Umständen und begnüge mich blofs für einen Fall die numerische Zeit durch directe Pendelvergleichung anzugeben.

Wie schon erwähnt, waren die stofsenden Körper entweder Cylinder, an welche vorn ein Kugelsegment angedreht war oder aber Kugeln. Es möchte nun vielleicht scheinen, dafs man sich Verschiedenheiten in der Berührungszeit bei verschiedenen Umständen theilweise daraus erklären könnte, dafs sich der Widerstand, den der Strom beim Uebergang von der einen zur anderen Fläche trifft, bei verschiedenen Krümmungen, verschiedener Intensität des Stofses etc. stark ändert und *dadurch* verschiedene Ausschläge hervorgebracht werden. Um diefs zu prüfen, mafs ich den Widerstand den zwei kleinere Kugeln boten, als man sie lose gegeneinander hängte. Der Widerstand derselben war selbst in diesem extremsten Falle so klein

(0,12 S. E.) gegenüber dem Widerstand der Leitung, Galvanometer und dem Elemente, dafs er offenbar die Resultate nicht wesentlich beeinflussen kann.

§. 2. Abhängigkeit der Stofszeit von der Masse des stofsenden Körpers.

Als stofsende Körper benutzte man vier Stahlcylinder von 70^{mm} Länge und verschiedenem Querschnitt. An jedem derselben war nach demselben Kreisabschnitt ein Kugelsegment angedreht; sie waren, wie schon erwähnt, pendelartig an zwei Drähten aufgehängt und wurde nun jeder von demselben Elongationswinkel gegen die feste Ebene fallen gelassen.

Die Gewichte der vier Stücke waren:

No. I	695^{gr}
» II	498^{gr}
» III	346^{gr}
» IV	255,5^{gr}.

Von den zahlreichen Versuchsreihen will ich nur eine anführen, da die anderen alle ungefähr in derselben Weise verlaufen:

	Ausschlag
No. I	41,8
» II	33,5
» III	23,4
» VI	18,2.

Es nimmt also die Stofszeit zu mit der Masse des stofsenden Körpers und zwar beinahe proportional derselben, wie es sofort aus der graphischen Darstellung folgt. Es geht zwar die Verbindungslinie der vier Punkte nicht genau durch den Nullpunkt des Coordinatensystems, was ich auch bei den meisten anderen Versuchsreihen gefunden habe, indessen kann diefs seinen Grund in der Unvollkommenheit der Mefsapparate haben, die ich schon früher berührt habe.

§. 3. Abhängigkeit der Stofszeit von der Fallhöhe des stofsenden Körpers.

Um diese Beziehung näher kennen zu lernen, benutze man Kugeln als stofsende Körper. Da sie pendelartig aufgehängt waren, variirte man einfach die Elongation derselben.

Trägt man die aus den Elongationen berechneten Fallhöhen als Abscissen auf und die zugehörigen Ausschläge des Galvanometers als Ordinaten, so ergeben sich für sämmtliche Kugeln, die untersucht wurden, Curven wie sie in Fig. 3 Taf. III angegeben sind; also das nach dem Vorigen sehr überraschende Resultat, dafs *wenn die Fallhöhe zunimmt, die Stofszeit kleiner wird.*

§. 4. Abhängigkeit der Stofszeit von dem Krümmungsradius des stofsenden Körpers.

Vier Cylinder von ungefähr 70^{mm} Länge und 30^{mm} Durchmesser, die durch Feilen und Abdrehen genau dieselbe Masse hatten, und an welchen vorn verschiedene Kugelsegmente angedreht waren, wurden von derselben Höhe gegen die feste Ebene fallen gelassen. Es war also bei denselben der einzige Unterschied: der verschiedene Krümmungsradius der Anschlagfläche. Die Krümmungsradien dieser Flächen wurden auf optischem Wege bestimmt und gefunden zu:

No.	I	$r =$ 5,2
»	II	$=$ 11,6
»	III	$=$ 29,0
»	IV	$=$ 62,0.

Das Galvanometer ergab für die verschiedenen Krümmungsradien folgende Ausschläge:

		Ausschläge
No.	I	101,0
»	II	90,8
»	III	72,5
»	IV	41,3.

Es folgt also hieraus: *Die Stofszeit nimmt ab, wenn*

der Krümmungsradius der Anschlagfläche zunimmt. Es ist indeſs diese Abnahme eine sehr schwache. Leider stellen sich dem Falle, wo wir zwei ebene Flächen gegeneinander stoſsen lassen, sehr groſse Schwierigkeiten in der Ausführung entgegen, so daſs es mir mit meinen Mitteln nicht möglich war diesen Fall herzustellen.

§. 5. Abhängigkeit der Stoſszeit von der Länge des stoſsenden Körpers.

Es bleibt, soviel ich übersehe, nur noch ein Moment zur Untersuchung übrig, nämlich den Einfluſs der Länge des stoſsenden Körpers zu prüfen.

Vier Cylinder von folgenden Dimensionen sollten diese Frage entscheiden:

	Länge	Gewicht
No. I	58,2^{mm}	506,0^{gr}
» II	204,0	503,5
» III	396,5	501,5
» IV	775,0	503,5.

(Krümmungsradius der Anschlagfläche 7,5^{mm}).

Aus den zahlreichen Versuchsreihen möchte ich bloſs eine als Beispiel der quantitativen Abhängigkeit anführen. Es ergaben:

	Galvanometerausschlag
No. I	54,2 Scalentheile
» II	62,9 »
» III	72,8 »
» IV	102,0 »

Die Stoſszeit nimmt also zu mit der Länge des stoſsenden Körpers, indessen ist der Einfluſs derselben noch geringer als derjenige des Krümmungsradius.

§. 6. Stoſs gleicher Kugeln.

Unsere physikalische Sammlung besitzt ein System von glasharten Stahlkugeln von verschiedenen Gröſsen zur Demonstration der Stoſsgesetze. Mit denselben sollte nun noch folgender Versuch angestellt werden: Wie verhält

sich die Stofszeit, wenn man zwei gleiche Kugeln gegeneinander stofsen läfst, wenn:

1) die gestofsene Kugel frei hängt,
2) die gestofsene Kugel fest ist.

Da der zweite Fall sich praktisch nur mit weitläufigen Vorrichtungen herstellen läfst, so wurde die Art des Versuches folgendermafsen modificirt.

Man liefs die gestofsene Kugel gegen den festen Stahlstab lehnen, so dafs sie beim Stofs, der immer genau central ausgeführt wurde, nicht ausweichen konnte. Ferner wurde dann noch ein Hülfsversuch angestellt, der vielleicht bei analytischen Entwicklungen von Wichtigkeit werden kann, man bestimmt nämlich noch die Dauer der Berührung der Kugel, wenn man sie gegen den festen Stab fallen läfst. Der bequemern Orientirung wegen sind die drei Fälle in Fig. 4 Taf. III schematisch vorgestellt, und zugleich durch die zu den betreffenden Fällen beigesetzten Buchstaben a, b, c die zugehörigen Ausschläge des Galvanometers bezeichnet.

Die Bestimmungen mit zwei Kugeln vom Gewichte $p = 110^{gr},0$ ergaben aus mehrern Versuchsreihen das Resultat:

$$b = 3a = 4c.$$

So z. B. ergab eine Versuchsreihe mit den beiden obigen Kugeln:

$a = 21,3$ Scalentheile
$b = 66,0$ »
$c = 15,6$ »

Um nun zu sehen, ob vielleicht diefs Resultat nur eine specielle Eigenschaft dieser zwei Kugeln sey, wurde ganz derselbe Versuch mit einem andern Kugelpaar vom Gewicht 155,0 Grm. ausgeführt. Es sey hier eine Versuchsreihe angeführt:

$a = 20,5$ Scalentheile
$b = 61,6$ »
$c = 15,0$ »

also wieder eine Uebereinstimmung mit obiger Formel, wie man sie überhaupt nur erwarten kann.

§. 7. Stofs ungleicher Körper, die frei hängen.

Zwei Kugeln, deren Gewichte sich verhalten wie 1 : 4, liefs man gegeneinander stofsen; sie ergaben folgende Ausschläge:

Kleine gegen die grofse: 14,4 Scalentheile
Grofse gegen die kleine: 14,6 »

Zwei andere Kugeln, deren Gewichte sich verhielten wie 1 : 2, ergaben:

Kleine gegen die grofse: 21,7 Scalentheile
Grofse gegen die kleine: 20,9 »

Es ist also kein Unterschied vorhanden, ob man die kleinere Kugel gegen die gröfsere, oder umgekehrt stofsen läfst.

Um indessen einen ganz evidenten Beweis zu haben, hing man den früher erwähnten Stahlstab vom Gewicht $p = 17000$ Gramm an Stricken auf und liefs gegen denselben die Kugel vom Gewichte 220 Grm. stofsen und nachher von derselben Höhe den Stab gegen die Kugel fallen. Man erhielt

Im ersten Falle 32,5 Scalentheile Ausschlag
» zweiten » 33,2 » »

womit also der Satz erwiesen ist:

Beim Stofs zweier elastischer Körper, die frei hängen, ist es für die Dauer der Berührung gleichgültig, welcher derselben der gestofsene oder stofsende Körper ist.

§. 8. Numerische Bestimmung der Stofszeit.

Die Zeit der Berührung beim Stofs glasharter Stahlkörper ist numerisch sehr klein. Um einen Begriff zu geben, will ich für einen Fall den Werth angeben; man kann sich dann leicht aus den mitgetheilten Resultaten für andere Fälle den Werth ungefähr herleiten. Die Stofszeit des Cylin-

ders No. I §. 2, vom Gewichte 695 Grm., betrug bei einer Fallhöhe von 33^{mm} (gegen den festen Stahlstab und durch directe Pendelvergleichung gemessen)

$$t = 0{,}00019 \text{ Secunden.}$$

Berlin den 23. Mai 1871.

VIII. *Ueber das Brechungsverhältnifs des Fuchsins*[1]*; von C. Christiansen.*

Indem ich die Phänomene näher untersuchte, welche die totale Reflexion an der Gränzfläche zwischen Glas und Flüssigkeiten begleiten, beobachtete ich, dafs eine wäfsrige oder alkoholische Auflösung von Anilinroth (Fuchsin) ein eigenthümliches Verhalten zeigt[2]. Im Allgemeinen ist das unter solchen Verhältnissen zurückgeworfene Licht weifs, und deutlich getheilt in zwei Partien, zwischen denen die bekannte farbige Gränze liegt. Diese ausgenommen, zeigt das reflectirte Licht gar keine Farben. Es verhält sich aber ganz anders, wenn man das Prisma mit Anilinroth befeuchtet: in diesem Falle nimmt die sogenannte Gränze den ganzen Raum ein; das reflectirte Licht ist gefärbt, welchen Werth auch der Incidenzwinkel habe. Die Farbe ist aber sehr verschieden in verschiedenen Richtungen. Das senkrechte von der Gränzfläche zwischen Glas und Anilinroth reflectirte Licht ist intensiv grün gefärbt, die Farbe geht aber, mit wachsendem Einfallswinkel ziemlich plötzlich in Blau über, es tritt somit die totale Reflexion für diese Farbe ein. Die Farbe wird nun folgweise violett, purpurroth, rosenroth, und, wenn die Auflösung nicht zu stark ist, zuletzt weifs.

1) Abgekürzte Uebersetzung einer durch Hrn. Prof. Holten der Gesellschaft d. Wissenschaften zu Kopenhagen in der Sitzung am 17. Febr. 1871 vorgelegten Abhandlung.

2) Ann. Bd. 141, S. 479.

Im Spectroskope untersucht, löst das reflectirte Licht sich auf folgende Weise in seine einzelnen Farben auf. Das grüne Licht ist fast rein, es besteht aus Licht, dessen Platz im Spectrum zwischen den Linien E und F ist. Von Gelb und Orange ist keine Spur vorhanden, und aufserordentlich wenig Roth. Mit wachsendem Einfallswinkel kommt zuerst Blau und Violett und zwar in voller Stärke hinzu, dann Roth, Orange, und zuletzt Gelb.

Um das Auftreten der Farben in dieser eigenthümlichen Ordnung zu erklären, mufs man nothwendig annehmen, dafs die Brechungsverhältnisse der genannten Auflösung auf eine bisher beispiellose Weise von der Wellenlänge abhängig sind. Nach jenen geordnet würden die Farben folgenderweise auf einander folgen; erst Blau und Violett, dann Roth, Orange, Gelb. Es schien mir aber dieses Verhältnifs so auffallend und für die Lichttheorie so wichtig, dafs ich es unternahm, dasselbe durch directe Versuche nachzuweisen.

Die farbige Reflexion, die ich beschrieben habe, zeigt sich aufserdem bei manchen anderen Gelegenheiten. Ein in einem mit Oel gefüllten Glase sinkendes Tröpfchen der Auflösung zeigt, von oben oder von der Seite betrachtet, verschiedene Farben, am deutlichsten die früher genannten grünen und blauen Farben. Dasselbe wiederholt sich, wenn man ein mit der Flüssigkeit gefülltes Probeglas ins Oelgefäfs stellt.

Auf dieselbe Weise, aber mit anderen Farben, verhält sich das Anilinviolett.

Um die Brechungsverhältnisse des Fuchsins direct zu messen habe ich den in Fig. 5 Taf. III gezeichneten Apparat angewendet. AB und A_1B_1 sind zwei senkrecht gestellte Glasplatten, die einander in A berühren. Auf eine Weise, die leicht aus der Figur zu ersehen ist, sind sie in den Messingfassungen CD, $C'D'$, befestigt; die eine, $C'D'$, wird durch die Pfeiler aa, die im Unterlager eingelöthet sind, fest gehalten, CD aber ist beweglich. Bei A ist sie mittelst der Feder F gegen A_1B_1 gedrückt, ihr anderes Ende

wird mittelst der Schrauben *E* festgehalten, wodurch man dem brechenden Winkel jede gewünschte Gröfse geben kann.

Die stark gefärbte Flüssigkeit bringt man nun tropfenweise in das auf diese Weise gebildete Hohlprisma hinein; eine zwar kleine, aber doch hinreichende Flüssigkeitsmasse wird durch die Capillarität zwischen den Glasplatten bei *A* festgehalten. Betrachtet man dadurch einen leuchtenden Spalt, so zeigt sich dessen farbiges Bild ziemlich deutlich, die Farben bieten aber eigenthümliche Helligkeitsunterschiede dar und sind anders geordnet als gewöhnlich.

Während die grünen und zum Theil auch die gelben Strahlen von der Auflösung absorbirt werden, fehlen diese Farben fast ganz im Spectrum. Es besteht dann aus zwei durch einen dunklen Zwischenraum getrennten Partien, die eine, deren hervortretende Farbe Roth ist, und die die am meisten abgelenkte ist, und eine andere, weniger abgelenkte, die einfarbig violett erscheint. Im ersten, rothen Theil, unterscheidet man deutlich Roth, Orange und etwas Gelb, diese Farben ordnen sich aber wie gewöhnlich.

Um diefs an einem Beispiele zu zeigen, werde ich die Ergebnisse zweier vorläufigen Versuche mittheilen. Zu diesen wie zu allen folgenden Versuchen wurden alkoholische Auflösungen angewandt. Die Resultate waren, wenn p der brechende Winkel, a die Minimalablenkung, n das Brechungsverhältnifs ist:

	Erstes Prisma $p = 0^\circ\ 56'\ 40''$		Zweites Prisma $p = 1^\circ\ 14'\ 40''$	
	a	n	a	n
Am wenigsten abgelenktes Violett	0° 16′ 20″	1,288	0° 19′ 20″	1,259
Am meisten abgelenktes Violett	21′ 10″	1,371	30′ 20″	1,406
Am wenigsten abgelenktes Roth	28′ 0″	1,494	37′ 0″	1,459
Orange	31′ 50″	1,559	42′ 0″	1,563
Am meisten abgelenktes Gelb	45′ 50″	1,806	55′ 0″	1,737.

Zum Vergleich habe ich die minimalen Ablenkungen für Alkohol in Prismen mit denselben brechenden Winkeln berechnet.

		$p = 0^\circ\ 56'\ 40''$	$p = 1^\circ\ 14'\ 40''$
	n	a	a
B	1,3628	20′ 34″	27′ 6″
D	1,3654	20′ 42″	27′ 18″
E	1,3675	20′ 50″	27′ 26″
F	1,3696	20′ 56″	27′ 36″
G	1,3733	21′ 10″	27′ 52″
H	1,3761	21′ 18″	28′ 6″

Diefs alles wird durch Fig. 6 und 7 Taf. III versinnlicht, und zeigt Fig. 6 das Spectrum des Prismas mit $p = 0^\circ\ 56'\ 40''$, Fig. 7 mit $p = 1^\circ\ 14'\ 40''$. Als Abscissen sind die Ablenkungen, in Bogenminuten ausgedrückt, aufgetragen, die Ordinaten aber sollen ein Bild von den Intensitätsverhältnissen im Spectrum geben. Bei α ist in beiden Zeichnungen das Spectrum des Weingeistes angedeutet, das Rothe links, das Violette rechts. $\gamma\beta\delta\varepsilon\zeta$ ist das Anilinspectrum. Seine im Vergleich mit dem Alkoholspectrum aufserordentliche Ausbreitung giebt das beste Bild von dem Dispersionsvermögen des Fuchsins. Der am wenigsten abgelenkte Theil $\beta\gamma$ ist violett, nach einem gröfseren dunklen Zwischenraum $\beta\delta$ folgt dann in $\delta\varepsilon\zeta$ Roth, Orange und Gelb. Das grüne Licht fehlt ganz und gar, es scheint aber, dafs es zwischen ζ und γ zu suchen sey, und ich glaube, dafs es über den ganzen Raum $\zeta\gamma$ ausgebreitet ist.

Die vorhergehenden Resultate und Vermuthungen zu bekräftigen, habe ich eine Reihe Versuche mit demselben Prisma angestellt, die zwar noch vieles zu wünschen lassen, doch aber zur Genüge deren Wahrheit darlegen. Es war mir vornehmlich darum zu thun, die aus der Verdampfung des Lösemittels entspringende Aenderung der Brechungsverhältnisse zu vermeiden.

Die Versuche wurden mit Babinet's Goniometer angestellt, sein Collimator war mit einem Spalt versehen, der in das durch ein Spectroskop, dessen Fernrohr besei-

tigt, und dessen Spalt hinlänglich verschoben worden, gebildete Sonnenspectrum gestellt war. Auf diese Weise konnte das Brechungsverhältnifs des Fuchsins für jede Farbe gefunden werden. Um aber die Versuche in kurzer Zeit vollenden zu können, mafs ich nur die Differenzen der Ablenkungen. Es sey der brechende Winkel p, die Ablenkung für einen willkürlichen Theil des Spectrums a und das Brechungsverhältnifs n, so hat man, weil p sehr klein ist

$$a + p = np.$$

Es sey aufserdem a_H und n_H respective die Ablenkung und das Brechungsverhältnifs für die Fraunhofer'sche Linie H und

$$a_H + p = n'_H \cdot p,$$

es ist dann

$$n - n_H = \frac{a - a_H}{p}.$$

Die auf diese Weise gefundenen Werthe von $n - n_H$ für vier alkoholische Auflösungen des Fuchsins finden sich in den folgenden Tabellen.

Lösung I.

18,8 Proc. Fuchsin enthaltend.

Theil des Spectrums	Prisma I. $p = 1^\circ\ 36'$		Prisma II. $p = 1^\circ\ 13'$		Prisma III. $p = 3^\circ\ 7'$		Mittel von
	$a - a_H$	$n - n_H$	$a - a_H$	$n - n_H$	$a - a_H$	$n - n_H$	$n - n_H$
$B \div$	0° 14'	0,146	0° 11'	0,151	0° 22'	0,118	0,138
C	0 18	0,198			0 34	0,182	0,190
$C \frac{1}{2} D$			0 15	0,206	0 40	0,214	0,210
D	0 22	0,230	0 21	0,288	0 43	0,230	0,249
$D \frac{1}{3} E$	0 17	0,177			0 27	0,144	0,160
$D \frac{1}{2} E$			0 13	0,178			0,178
$b \frac{1}{2} F$			0 3	0,004			0,004
F	—0 2	—0,021					—0,021
$F \frac{1}{2} G$			÷0 2	—0,027			—0,027
H							0,000

Lösung II.

17,0 Proc. Fuchsin.

Theil des Spectrums	Prisma I. $p = 2^\circ\ 58'$		Prisma II. $p = 1^\circ\ 25'$		Prisma III. $p = 2^\circ\ 15'$		Mittel von
	$a - a_H$	$n - n_H$	$a - a_H$	$n - n_H$	$a - a_H$	$n - n_H$	$n - n_H$
B ÷	0° 21′	0,118	0° 12′	0,141	0° 13′	0,096	0,118
C	0 28	0,157			0 19	0,141	0,149
D ÷			0 18	0,212	0 25	0,185	0,198
D	0 37	0,208			0 27	0,200	0,204
D ⅓ *E*			0 14	0,165			0,165
D ½ *E*					0 20	0,148	0,148
F —			0 5	0,059			0,059
F			0 0	0,000			0,000
F +					0 0	0,000	0,000
F ½ *G*			—0 1	—0,012			—0,012
G					—0 3	—0,022	—0,022
H							0,000

Lösung III.

8 Proc. Fuchsin.

Theil des Spectrums	Prisma I. $p =$		Prisma II. $p =$		Prisma III. $p =$		Mittel von
	$a - a_H$	$n - n_H$	$a - a_H$	$n - n_H$	$a - a_H$	$n - n_H$	$n - n_H$
B ÷	0° 15′	0,097	0° 10′	0,065	0° 13′	0,084	0,081
B ½ *C*	0 16	0,104					0,104
C			0 13	0,084			0,084
D	0 21	0,137	0 15	0,097	0 18	0,117	0,117
D ⅛ *E*			0 20	0,130			0,130
D ¼ *E*					0 23	0,149	0,149
D ½ *E*	0 14	0,091			0 12	0,078	0,084
D ⅘ *E*			0 12	0,078			0,078
b					0 8	0,052	0,052
F	—0 1	0,006			0 0	0,000	—0,003
F ½ *G*			—0 3	—0,020			—0,020
G	—0 3	— 0,020			—0 2	—0,013	—0,016
H							0,000

Lösung IV.

2,5 Proc. Fuchsin.

Theil des Spectrums	Prisma I. $p = 3° 33'$		Prisma II. $p = 3° 33'$		Prisma III. $p = 4° 22'$		Mittel von
	$a - a_H$	$n - n_H$	$a - a_H$	$n - n_H$	$a - a_H$	$n - n_H$	$a - a_H$
$B+$	0° 3'	0,014	0° 4'	0,018	0° 0'	0,000	0,011
$D\div$	0 5	0,023			0 4	0,015	0,019
D			0 7	0,033			0,033
$D+$					0 12	0,046	0,046
$D \frac{1}{2} E$	0 11	0,052	0 9	0,042			0,047
E	0 6	0,028					0,028
b					0 7	0,027	0,027
F	—0 1	—0,005	—0 1	—0,005	—0 2	0,008	—0,006
G	—0 1	—0,005			—0 2	—0,008	—0,006
H							0,000

Um die absoluten Werthe der Brechungsverhältnisse zu finden, habe ich eine Reihe Versuche über die Brechungsverhältnisse des Violett ausgeführt, die aber nicht mit einander übereinstimmend gefunden wurden. Die folgenden sind die wahrscheinlichsten, doch nur als vorläufig zu betrachtende Werthe von von n_H.

Lösung	I	II	III	IV	Alkohol
n_H	1,312	1,344	1,372	1,373	1,376

Diese Werthe von n_H in Verbindung mit den im Vorhergehenden gefundenen Werthen von $n - n_H$ geben als die wahrscheinlichen Werthe der Brechungsverhältnisse der vier Lösungen

	I		II		III		IV	
	$n - n_H$	n	$n - n_H$	n	$n - n_H$	n	$n - n_H$	n
B	0,138	1,450	0,118	1,426			0,011	1,384
C	0,190	1,502	0,149	1,493	0,084	1,456		
D	0,249	1,561	0,204	1,548	0,130	1,502	0,046	1,419
F	0,000	1,312	0,000	1,344	0,000	1,372	0,000	1,373
G	—0,027	1,285	—0,022	1,322	—0,018	1,354	0,006	1,367
H	0,000	1,312	0,000	1,344	0,000	1,372	0,000	1,373

Diese Resultate sind in Fig. 8 Taf. III graphisch dargestellt. Die Abscissen sind die Wellenlängen des Lichtes in Milliontel-Millimetern, die Ordinaten aber entsprechen den Brechungsverhältnissen. Die Curven I, II, III und IV gehören den gleichgenannten Auflösungen, die Curve 0 aber dem Alkohole selbst. Die daraus hervortretenden Eigenthümlichkeiten sind so augenfällig, dafs sie keiner weiteren Erörterung bedürfen.

Nachschrift.

Nach der vorläufigen Mittheilung der Hauptresultate dieser Untersuchung hat Hr. Prof. Kundt durch dasselbe Verfahren mehrere gefärbte Stoffe untersucht und ist zu Resultaten gekommen, die den von mir gefundenen ähnlich sind. Es bedarf jedoch einer näheren Untersuchung, um zu entscheiden, ob man in diesen Fällen einfach eine Umkehrung des Spectrums vor sich habe oder eine Ausbreitung und Verschiebung dessen einzelner Theile, wie für Fuchsin; oder mit anderen Worten, ob es wirklich allgemein sey, dafs *das Brechungsverhältnifs eine periodische Function der Wellenlänge ist.*

Fast alle diese Körper zeigen, wie Hr. Kundt bemerkt, starke Körperfarben, die der Farbe des durchgelassenen Lichtes fast complementar sind. Dafs viele andere gefärbte feste Stoffe keine Körperfarbe zeigen, beruht gewifs sehr oft darauf, dafs man sie nicht unter geeigneten Umständen untersuchte. Nimmt man sie aber in feinem Pulver, streut das Pulver auf matt schwarzes Papier, giefst darüber Terpentinöl und legt über das Ganze ein Prisma, dessen untere Seite durch das Oel befeuchtet wird, so tritt, wenigstens in einzelnen Fällen, eine schöne Metallfarbe hervor, die von der gewöhnlichen Farbe des Körpers durchaus verschieden ist.

Interessant ist auch die Farbenänderung, welche Platten von festem Fuchsin, in verschiedene Oele gebracht, erleiden,

die Farben wechseln dann vom Gelb zum Grün und Blau. Läfst man eine dünne Schicht von rothem oder violettem Anilin sich durch Verdampfung des Lösungsmittels auf die eine Seite eines Prismas absetzen, so kann man die Polarisationsverhältnisse und Phasenänderungen des zurückgeworfenen Lichtes bequem untersuchen und man findet mit wechselnder Schwingungsrichtung Farbenveränderungen so schön und stark, wie man sie mit keinem Metalle erhält.

Das an der Gränzfläche zwischen dem Glase und der Fuchsinbelegung zurückgeworfene Licht ist *grün*, wie es zu erwarten war; das zerstreute Licht aber ist *roth*, entspricht folglich der Farbe des durchgelassenen Lichtes.

Schliefslich mag hier noch eine neue Methode zur Bestimmung des Brechungsverhältnisses farbiger Körper angegeben seyn.

AB (Fig. 9 Taf. III) ist ein Collimator, dessen senkrechte Spalte *A*; *C* der bewegliche Tisch des Goniometers *FG*, auf welchem zwei Prismen *P* und *Q* gestellt sind, deren Zwischenraum mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist; *H* endlich ist ein Prisma und *K* ein astronomisches Fernrohr. Es falle weifses Licht auf den Spalt *A*, und dringe durch die Prismen *PQ*; alsdann sieht man das Sonnenspectrum im Fernrohr *K*. Wird aber der Tisch hin und her gedreht, so findet in zwei Stellungen desselben totale Reflexion statt; man sieht dann das Spectrum in *K* nach und nach verschwinden und kann aus dem Winkel, um welchen der Tisch von der einen bis zur anderen Stellung gedreht ist, das Brechungsverhältnifs der den Zwischenraum ausfüllenden Flüssigkeit bestimmen und zwar für jede der Fraunhofer'schen Linien.

Wenn die Prismen einander sehr nahe gebracht werden treten in der Nähe der Gränze der totalen Reflexion sehr schöne Interferenzfranzen auf, die sich durch das ganze Spectrum bewegen, indem sie zu derselben Zeit ihre Farbe stetig ändern.

Auf dieselbe Weise kann man auch das reflectirte Licht zur Bestimmung des Brechungsverhältnisses gebrauchen, es

ist dann aber nothwendig, dafs sowohl der Collimator als das Fernrohr mit Prisma um den Tisch beweglich seyen.

Kopenhagen im Mai 1871.

IX. *Ueber anomale Dispersion;* *von August Kundt.*

(Zweite Mittheilung. Die erste in diesen Ann. Bd. 142 S. 163.)

In der Mittheilung »*Ueber die anomale Dispersion der Körper mit Oberflächenfarben*« habe ich gezeigt, das eine gewisse Classe von Körpern die Eigenschaft hat, Licht, welchem in der Luft eine kürzere Wellenlänge zugehört, weniger zu brechen, als solches von gröfserer Wellenlänge. Ich habe die Ansicht aufgestellt, dafs diese anomale Dispersion höchst wahrscheinlich allen den Körpern zukommt, die eine sogenannte Oberflächenfarbe besitzen, d. h. Strahlen gewisser Farben stärker reflectiren als andere. In einem Nachtrag zu jener Mittheilung in Poggendorff's Annalen[1]) habe ich dann noch darauf aufmerksam gemacht, dafs wahrscheinlich alle Körper, bei denen ich anomale Dispersion aufgefunden hatte, »*dichroitisch*« seyen.

Das Folgende enthält die Darlegung einiger weiteren Thatsachen, auf die ich bei der Fortsetzung meiner Versuche geführt wurde. Bevor ich jedoch zur Erläuterung derselben gehe, mögen hier einige Bemerkungen über die Mittel und Methoden zur Beobachtung der anomalen Dispersion Platz finden. Gegen meine früheren Versuche ist nämlich von Hrn. Prof. v. Lang[2]) Widerspruch erhoben, indem derselbe behaupten zu dürfen glaubt, dafs die anomale Dispersion nicht von einer stärkeren Brechung der rothen Strahlen gegenüber den blauen herrührt, sondern

1) S. 149 dieses Bandes.

2) Anzeiger der Wiener Akademie. Sitzung vom 27. April. — Siehe auch den folgenden Aufsatz. P.

von der bekannten mangelhaften Achromasie des menschlichen Auges. Man sehe nämlich mit Hülfe spitzer Prismen die anomale Dispersion nur, wenn das Auge gegen die brechende Kante zu excentrisch gestellt sey. Der Einwand des Hrn. v. Lang ist bereits in meiner ersten Mittheilung erledigt, indem dort angegeben ist, daſs die anomale Dispersion auch beobachtet werde, wenn man das anomal dispergirende Prisma an die Stelle des Prismas eines Spectralapparates bringt, also mit Fernrohr beobachtet.

Ich habe in letzter Zeit ausschlieſslich mit Fernrohr beobachtet, und Sonnenlicht angewandt, und habe auf diese Weise die Erscheinungen viel eingehender untersuchen können. Die Hohlprismen waren bei diesen Versuchen zwei Prismen von 25°, die eine ziemlich scharfe Schneide hatten und aus einzelnen Glasplatten zusammengekittet waren.

Eins dieser Prismen wurde an die Stelle des Prismas eines Spectralapparates gebracht, und zwar habe ich drei Spectralapparate gebraucht, einen kleineren nach Bunsen und Kirchhoff, einen groſsen Kirchhoff'schen Spectralapparat für vier Prismen eingerichtet, und ein groſses Spectrometer von Brunner in Paris. Die Fernröhre des letzten Apparates hatten etwas weniger Vergröſserung als die des groſsen Spectralapparates für vier Prismen, und waren sehr lichtstark. Sie eigneten sich für meine Hohlprismen am Besten. Das Fernrohr des kleinen Spectralapparates vergröſserte für sichere Untersuchung etwas zu wenig.

Mit den angegebenen Beobachtungsmitteln ergab sich:

1) Alle die früher genannten Substanzen zeigten anomale Dispersion, und zwar auch diejenigen, die ich früher nur in breiartigen Massen anwenden konnte, in *klaren, gut filtrirten* Lösungen.

Als anomale Dispersion ist aber nicht nur der Fall zu betrachten, wo die Anomalie so weit geht, daſs das blaue Licht weniger gebrochen wird als das rothe, sondern wenn nur überhaupt ein Strahl von kürzerer Wellenlänge stärker gebrochen wird als ein solcher von längerer.

Die Anomalie der Dispersion in den Lösungen nahm continuirlich mit der Concentration der Lösungen zu. Bei nicht zu concentrirten Lösungen konnte das Sonnenlicht nicht blofs nahe der Schneide des Prismas durch die Lösung geschickt werden, sondern ganz entfernt von derselben, so dafs jede unregelmäfsige Brechung, Reflexion und Beugung, überhaupt jede Unregelmäfsigkeit, die von der Schneide vielleicht auch bezüglich der Concentration der Flüssigkeit an derselben herrühren konnte, ausgeschlossen war. Die Schneide selbst konnte durch eine mehrere Millimeter überragende Blendung verdeckt werden.

2) Bei stark concentrirten Lösungen zeigten sich die Spectren an den Enden, wenn das Licht möglichst nahe der Schneide hindurch geschickt wurde, nicht so scharf abschneidend, wie bei gewöhnlicher Dispersion, sondern dieselben verloren sich auf beiden Seiten in einen mehr oder weniger langen Streifen, der immer lichtschwächer werdend noch weithin erkenntlich war. Besonders auf der weniger abgelenkten Seite liefs sich dieser Streifen, bei Cyan, Anilinblau usw., wo derselbe intensiv grün war, weit verfolgen. Das anomale Spectrum zeigt also eine sehr grofse Ausdehnung.

3) In den lichtstarken Spectren (wenn das Licht nahe der Schneide des Prismas durchgegangen) fallen immer zwei oder mehre Farben an dieselbe Stelle; man kann daher ohne Weiteres nur selten, und dann nur die allerstärksten Fraunhofer'schen Linien in den Spectren erkennen. Es gelingt aber sogleich, dieselben deutlich hervortreten zu lassen, wenn man das Spectrum durch absorbirende Medien, z. B. farbige Gläser, die nur bestimmte Strahlenpartien hindurch lassen, betrachtet. Man kann auf diese Weise auch leicht ermitteln, wo hauptsächlich verschiedene Farben und welche an den einzelnen Stellen des anomalen Spectrums übereinander fallen.

4) Durch die farbig absorbirenden Medien erkennt man ferner, dafs einzelne Farben in dem anomalen Spectrum aufserordentlich verlängert sind, so roth in Fuchsin und

Cyanin, grün in letzterer Substanz usw. In den durch Dispersion sehr auseinander gerissenen Theilen sind die Fraunhofer'schen Linien gewöhnlich nicht mehr zu erkennen.

5) Statt die Farben durch absorbirende Medien zu trennen, wäre es natürlich besser, einfarbiges Licht anzuwenden und dessen Brechung zu untersuchen. Die Linien, welche gefärbte Flammen oder Geisler'sche Röhren liefern, erwiesen sich mir indeſs bisher als zu schwach für die Beobachtung. Ich lieſs daher auf den Spalt die verschiedenen Farben eines reinen Spectrums fallen und beobachtete dann die Ablenkung durch die anomal brechenden Lösungen. Die Methode wurde nicht weiter benutzt, als um einige Male zu constatiren, daſs in Uebereinstimmung mit allen anderen Versuchen, Licht von kürzerer Wellenlänge weniger gebrochen wird, als solches von längerer.

6) Schlieſslich will ich bemerken, daſs es auch sehr wohl gelang, objectiv in der Ausdehnung von mehren Zollen die anomalen Spectren auf einen weiſsen Schirm zu projiciren [1]).

Nachdem ich mich so auf die mannigfachste Weise von Neuem überzeugt hatte, daſs keine Fehlerquelle irgend welcher Art das Resultat meiner Versuche beeinflusse, konnte es unternommen werden, die Hauptgesetze der anomalen Dispersion experimentell festzustellen. Zunächst war zu beweisen, daſs wirklich, wie ich früher vermuthet hatte, der Brechungsexponent für die Strahlen, die stark an der Oberfläche reflectirt werden, entweder sehr groſs oder sehr klein ist. Bezüglich dieser Frage kann man folgende Betrachtungen anstellen: Wenn irgend ein Körper, z. B. der Krystall eines Anilinfarbstoffes, eine Gattung von Strahlen, etwa die grünen, stark reflectirt, so werden in dem Spectrum des

1) Nachdem das Vorstehende bereits geschrieben war, ersah ich aus dem Naturforscher No. 21, daſs auch vom Hrn. Soret in Genf die Versuche über anomale Dispersion mit einer Methode, die den Einfluſs der Lösungsmittel zu beseitigen sucht, wiederholt und völlig bestätigt wurden.

durchgelassenen Lichtes diese Strahlen hauptsächlich fehlen; das durchgehende Licht wird also spectral untersucht, an Stelle der betreffenden Strahlen scheinbar eine Absorptionsbande zeigen, und wenn die Oberflächenfarbe aus verschiedenen Strahlenpartien besteht, so wird im durchgehenden Licht eine gleiche Anzahl von dunkleren Stellen, anscheinenden Absorptionsbanden, auftreten. Untersucht man aber das durch einen Körper mit Oberflächenfarbe hindurchgehende Licht prismatisch (oder das durch seine Lösung gehende, indem ich im Folgenden immer annehme, dafs auch die Lösung des Körpers noch eine Oberflächenfarbe habe, wie eine solche die sehr concentrirten Lösungen der Anilinfarben deutlich zeigen, und dafs ferner die Farbe der Lösungen die gleiche sey, wie diejenige, die man erhält, wenn es gelingt, den Körper, der in ausgebildeten Krystallen dichroitisch ist, schnell und anscheinend völlig unkrystallinisch antrocknen zu lassen), so findet man, dafs die Verdunklung gewisser Stellen schnell zunimmt mit der Dicke der durchstrahlten Schicht. Man findet, *dafs die Körper für die Strahlen, die sie stark reflectiren, die also schon dadurch in geringerer Intensität in den Körper gelangen, einen ziemlich beträchtlichen Absorptionscoëfficienten haben und zwar nur für diese Strahlen.* Man wird daher, auch wenn die durchstrahlten Schichten nur eine geringe Dicke haben, die abweichendsten Brechungsexponenten nur schwierig ermitteln können, da die Strahlen, denen diese Brechungsexponenten zugehören, zu stark absorbirt werden; wohl aber wird man an den Stellen, wo die Absorption beginnt, an den Rändern der Absorptionsbänder ein schnelles Zu- und Abnehmen des Brechungsexponenten erwarten können. Dabei bleibt indessen nicht ausgeschlossen, dafs ganze Partien des Spectrums, die durch Absorptionsbänder getrennt sind, derartig anomale Brechungsexponenten haben, dafs ganze Partien von kürzerer Wellenlänge weniger gebrochen sind, als solche von längerer.

Zur Entscheidung dieser Frage, habe ich ein sehr einfaches aber sehr sicheres Verfahren eingeschlagen, welches

in ähnlicher Weise schon Stokes für die Untersuchung des durch Fluorescenz erregten Lichtes benutzt hat.

Auf den Tisch des Spectralapparates bringe man, nachdem der Spalt horizontal gestellt worden ist, ein Prisma, (ich benutzte Prisma von 15° bis 35° brechenden Winkel), am geeignetsten ein geradsichtiges Prisma, dessen Kante man dem horizontalen Spalt parallel stellt, und richte das Beobachtungsfernrohr so, dafs man ein helles Spectralbild mit scharfen Fraunhofer'schen Linien erhält. Würde man jetzt zwischen Prisma und Objectiv des beobachteten Fernrohrs noch ein zweites Prisma mit vertikaler Kante anbringen, so würde man nach Drehung des Beobachtungsfernrohrs ein schräges Spectrum sehen, bei dem Roth von der früheren Stelle am Wenigsten, Blau am Meisten abgelenkt ist. Das Spectrum ist entweder gradlinig schräg oder nach oben oder nach unten convex, je nach den Dispersionsverhältnissen der beiden angewandten Prismen. Am Besten ist es natürlich, wenn man statt des ersten Prismas ein Beugungsgitter anwendet, da dann die Form des schrägen Spectrums gleich genau die Art der Dispersion des zweiten Prismas zeigt. Ich habe mehrfach bei den Versuchen ein Beugungsgitter angewandt, bei den vorläufigen Versuchen aber gewöhnlich ein Prisma, um gröfsere Helligkeit zu haben.

Bringt man nun aber an Stelle des Prismas mit verticaler Kante ein Hohlprisma mit einer anomal dispergirenden Substanz, so bietet das schräge Spectrum einen ganz anderen, eigenthümlichen Anblick, der aber mit den obigen Erläuterungen völlig im Einklang steht. Geht man von den Strahlen gröfserer Wellenlänge, die oben liegen mögen, aus, so nimmt bei allen den früher erwähnten Körpern mit anomaler Dispersion, die sämmtlich in irgend beträchtlichen Schichten die Mitte des Spectrums absorbiren, die Ablenkung der rothen Strahlen aufserordentlich schnell zu, so dafs bei concentrirten Lösungen das Roth oberhalb der Absorptionsbande in einen langen, fast horizontalen Streifen ausgezogen ist. Unterhalb der Absorptionsbande kommt,

wenn die Absorption hauptsächlich nur die gelben und ein Theil der grünen Strahlen ergriffen hat, ein eben solcher langer grünlicher Streifen von Seite der geringen Ablenkung heran, bis im Blau die Ablenkung wieder ungefähr die normale Gröfse erreicht hat. Hieraus erklärt sich, was oben unter 2) angegeben wurde. Aufserdem ist aber bei den erwähnten Körpern in concentrirten Lösungen das ganze Blau weniger abgelenkt als das Roth. Nimmt man weniger concentrirte Lösungen, so hört die Anomalie insofern auf, als das Blau mehr abgelenkt erscheint als das Roth; bei diesem Letzteren sieht man aber nach dem Absorptionsstreifen hin noch eine starke Zunahme der Ablenkung und unterhalb des Absorptionsstreifens kommt das Grün schnell von Seite der geringen Ablenkung heran, so dafs ein Theil der rothen Strahlen doch immer noch stärker abgelenkt ist, als ein Theil der grünen.

Die Versuche beweisen also: *Bei einer Reihe von Körpern, die die mittleren Strahlen des Spectrums stark reflectiren und gleichzeitig für diese Strahlen ein starkes Absorptionsvermögen haben, nimmt die Brechung, wenn man sich von Seite der gröfseren Wellenlängen (in Luft) dem Absorptionsstreifen nähert, aufserordentlich schnell zu; nähert man sich von Seite der kürzeren Wellenlängen (in Luft) dem Absorptionsstreifen, so nimmt die Brechung aufserordentlich schnell ab.*

Unter den früher genannten Körpern befinden sich bereits zwei, von denen bekannt ist, dafs sie nicht nur einen Absorptionsstreifen zeigen, sondern mehrere; nämlich Uebermangansaures Kali zeigt bei Verdünnung im Grün 5 Streifen, und Carmin zeigt 2 Streifen; ich habe die anderen Körper noch nicht sämmtlich hinreichend untersucht, um bestimmt versichern zu können, dafs nicht der eine oder andere ebenfalls bei hinreichender Verdünnung statt eines, zwei Absorptionsstreifen erkennen lasse. Bevor ich überhaupt die Brechungsverhältnisse bei Körpern mit mehreren Absorptionsstreifen weiter berühre, will ich zunächst angeben, bei welchen Körpern ich neuerdings, und zwar mit

der so eben erläuterten Methode stärkere oder geringere anomale Dispersion habe auffinden können.

Anomalien in der Dispersion, die sich freilich oft nur auf die Strahlen ganz in der Nähe eines Absorptionsstreifens erstrecken, wurden constatirt bei Lösungen von:

Magdalaroth,
Corallin,
Alizarin in Kalilauge,
Orsellin,
Lackmus,
Jod in einer Mischung von Chloroform und Schwefelkohlenstoff,
Blauholz (*Haematoxylon Campechianum*, wässriger und ammoniakalischer Auszug),
Rothholz (ammoniakalischer Auszug),
Sandelholz (alkoholischer und ammoniakalischer Auszug),
Alcannawurzel (ammoniak. Auszug),
Fernambukholz (ammoniak. Auszug),
Blut (rother wässriger Auszug),
Hämatin,
Chlorophyll.

Einige der Lösungen mufsten so concentrirt genommen werden, als sie irgend zu erhalten waren.

Bei denjenigen Medien, die mehre scharfe und stärkere Absorptionsbanden zeigten, wurde — so weit die Versuche jetzt reichen — bei jedem Absorptionsstreif eine Brechungsanomalie aufgefunden, und zwar dieselbe, die oben erläutert ist, d. h. geht man vom rothen Ende aus, so nimmt der Brechungsexponent mit Annäherung an einen Absorptionsstreifen stark zu, und ist hinter demselben merklich kleiner. Ich habe bisher bei keinem der Körper finden können, dafs der Brechungsexponent auf beiden Seiten sehr grofs oder sehr klein würde, oder vor demselben klein und hinter demselben grofs wäre. Weitere Untersuchungen werden hier erst entscheiden können. Bei den Körpern, die in der Mitte des Spectrums eine gröfsere Anzahl von Ab-

sorptionsstreifen zeigen, z. B. Uebermangansaurem Kali und Jod, konnte ich bei den einzelnen hellen Partien Nichts deutlich mehr erkennen; man sah gewissermafsen treppenförmige, aber verwischte Knickungen des Spectrums. Mit noch vollkommeneren Hülfsmitteln wird auch hier voraussichtlich scharf zu beobachten seyn.

Von festen Körpern konnten bisher nur zwei untersucht werden, nämlich Magnesium-Platincyanür und Oxalsaures Chromoxyd Ammoniak; von beiden Körpern erhielt ich vom Hrn. Steeg in Homburg je zwei kleine Prismen, die aber leider, besonders bei ersterer Substanz, im Innern nicht völlig klar waren. Bei dem Chromsalz wurde bei beiden Strahlen eine schwache Andeutung von Anomalie in der Brechung beobachtet, beim Platinsalz zeigte der eine Strahl eine kräftige Absorptionsbande in der Mitte des Spectrums, in dem anderen Strahl war alles Blau und Grün bis in das Gelb absorbirt; demgemäfs zeigte sich in diesem Strahl eine sehr starke Zunahme der Brechung vom Roth zum Gelb; in dem ersterwähnten Strahl konnte nur mit Mühe eine Andeutung von Brechungsanomalie erkannt werden.

Die Lösung des Magnesium-Platincyanür ist bekanntlich fast weifs, und zeigt keine Absorption, sie zeigte auch keine anomale Brechung; die Lösung des Chromsalzes gab Spuren von Anomalien. Ich hoffe nach Erlangung besserer Krystalle verschiedener Substanzen die Frage der anomalen Brechung in den festen Körpern zur Entscheidung zu bringen; so viel scheint mir aus den Beobachtungen an dem einen Bild des Platinsalzes schon hervorzugehen, dafs der Dichroismus in fester Substanz nicht eine der unmittelbar nothwendigen Bedingungen für Brechungsanomalien in Lösung ist.

So sehr wenig umfassend und genügend, viel weniger erschöpfend meine Untersuchungen über Brechungsanomalien zur Zeit auch sind, so scheint es mir doch nicht ganz verfrüht, an das Bisherige noch einige weiter gehende Folgerungen zu reihen.

In meiner ersten Mittheilung bin ich von einem hypo-

thetischen Zusammenhang zwischen Oberflächenfarbe und Brechungsexponent ausgegangen; mit Oberflächenfarbe oder richtiger starkem Reflexionsvermögen geht erfahrungsmäfsig starke Absorption parallel; man kann daher, wie zur Zeit die Versuche liegen, eine gemeinsame Abhängigkeit der drei Eigenschaften, starkes Reflexionsvermögen, Absorption und Anomalien in der Brechung annehmen. Mit ziemlicher Bestimmtheit läfst sich von den *sämmtlichen* früher genannten das Licht anomal brechenden Körpern annehmen, dafs sie im festen Zustand bestimmte Strahlenpartien stark reflectiren, also Oberflächenfarbe zeigen. Nun giebt es aber noch eine ganze Anzahl von Medien, die wohl Absorptionserscheinungen zeigen, aber eine merkliche Oberflächenfarbe nicht erkennen lassen, die farbigen Gläser, die meisten farbigen Salze usw. Sollte bei diesen Körpern, deren Absorptionsenergie ja auch im Ganzen viel geringer ist, als die der oben genannten Farbstoffe, das verschiedene Reflexionsvermögen für verschiedene Strahlen wohl vorhanden, und nur zu gering seyn, als dafs wir es bemerkten, und mithin auch bei ihnen in der Nähe der Absorptionsbanden Brechungsanomalien eintreten?

Ich habe begonnen, eine Anzahl gefärbter Körper, bei denen man eine Oberflächenfarbe nicht sieht [1]), zu untersuchen. Die eine Klasse derselben, die das Spectrum vom blauen Ende her absorbiren, wie Eisenchloridlösung, Jod in Alcohol, Chromsäure, die sich ziemlich beträchtlich lösen, zeigen eine *ganz auffällige Zunahme* des Brechungsexponenten vom Roth zum Gelb.

Aus einer anderen Klasse, die in der Mitte des Spectrums Absorptionsbanden hat, konnte ich bei Kobaltsalzen und der grünen Modification des Chromalauns in sehr concentrirter Lösung geringe Knickungen im Spectrum erkennen. Die Versuche erfordern andere Hohlprismen, als die-

1) Jeder normal dispergirende Körper zeigt in Wirklichkeit eine bläuliche Oberflächenfarbe, da in ihm der Brechungsexponent nach dem blauen hin zunimmt; dieselbe wird indessen von unserem Auge nicht von Weifs unterschieden.



jenigen, die ich bereits anwendete; es scheint mir indeſs nicht unwahrscheinlich, daſs es gelingen werde, einen thatsächlichen Zusammenhang zwischen Absorption und Brechung oder Aenderung in der Brechung ganz allgemein festzustellen, ein Zusammenhang, der freilich insofern immer ein sehr allgemeiner und loser bleiben dürfte, als sich numerische Beziehungen zwischen jenen Gröſsen wohl schwerlich auffinden lassen werden.

Würzburg, den 28. Mai 1871.

X. *Ueber die anomale Dispersion spitzer Prismen; von Victor von Lang.*

(Aus Bd. LXII d. Sitzb. der Wien. Akad. vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Nachdem schon C. Christiansen[1]) angab, daſs eine alkoholische Lösung von Fuchsin das rothe Ende des Spectrum stärker bricht als das blaue, wurde diese anomale Dispersion von A. Kundt[2]) auf Lösungen vieler Körper mit Oberflächenfarben ausgedehnt. Um mich von dieser merkwürdigen Thatsache zu überzeugen, habe ich zuerst einige Versuche auf die gewöhnliche Weise angestellt, indem ich ein gläsernes Hohlprisma von beiläufig 60° und ein horizontales Goniometer mit Fernrohr und Collimatorschraube benutzte. Ich habe aber hiebei nichts Anomales gefunden.

Eine alkoholische Lösung von essigsaurem Rosanilin (Fuchsin) gab mit directem Sonnenlichte ein Spectrum, indem allerdings bis auf einen rothen und einen blauen Streifen alles absorbirt war; diese zwei Streifen hatten aber die gewöhnliche Lage gegeneinander. Dasselbe konnte bei Magnesiumlicht beobachtet werden. Eine concentrirte alkoholische Lösung von Cyanin ($C_{30}H_{39}N_2J$) zeigte diesel-

1) Diese Ann. Bd. 141, S. 479.
2) Diese Ann. Bd. 142, S. 163.

ben Eigenschaften schon bei gewöhnlichem Tageslichte. Für diese Lösung wurden auch die Minimalablenkungen D für jene Streifen bestimmt, woraus sich, da der brechende Winkel 60° 1′ betrug, folgende Brechungsquotienten n berechnen

	D	n
roth	26° 1′	1,3641
blau	26 37	1,3717

welche sich nicht wesentlich von denen des reinen Alkohols unterscheiden.

Erst als ich die Cyaninlösung nach der von Christiansen und Kundt angegebenen Methode in sehr spitzen Prismen untersuchte, konnte ich bei gewissen Stellungen des Auges allerdings sehen, daſs der blaue Streifen weniger abgelenkt wurde als der rothe. Stellte ich das Auge so, daſs das gebrochene Strahlenbündel die Mitte der Pupille traf, so sah ich immer das gewöhnliche Phänomen, nur wenn ich dann das Auge gegen die brechende Kante zu seitlich verschob, wurde die Dispersion anomal. Schon dieses Experiment würde zeigen, daſs die Cyaninlösung keineswegs rothes Licht stärker bricht als blaues, und daſs der Grund des von Kundt beobachteten Phänomens wo anders liegen muſs. Dasselbe wird auch durch folgendes Experiment bewiesen. In das Prisma wurde ein Tropfen von reinem, ungefärbtem Alkohol gegeben, vor die Spalte aber eine dünne Schicht der Cyaninlösung gestellt, welche zwischen zwei Glasplatten eingeschlossen war. Auch hier zeigte sich bei excentrischer Lage des Auges die anomale Dispersion.

Ich glaube nun, daſs der Grund dieser Erscheinung in der bekannten mangelhaften Achromasie des Auges liegt. Betrachtet man eine beleuchtete Spalte mit freiem Auge, das man parallel zur Spalte mit einem Kartenblatte mehr und mehr verdeckt, so sieht man am Orte der Spalte ein ganzes Spectrum, wobei das rothe Ende auf der Seite des Kartenblattes liegt. Noch auffallender wird die Erscheinung, wenn man nach Helmholtz die Spalte bloſs mit rothem und blauem Lichte beleuchtet, also etwa die eben

beschriebene Schicht der Cyaninlösung zwischen die Lichtquelle und Spalte stellt. In diesem Falle löst sich die Spalte in einen rothen und blauen Streifen auf. Ich habe versucht, die Winkelentfernung dieser beiden Streifen aus ihrer linearen Distanz zu bestimmen. Es gelingt diefs nur sehr annäherungsweise und die erhaltenen Werthe variiren von 20 bis 14 Minuten. Bei starker Beleuchtung erhält man gröfsere Werthe, indem man dann die Pupille auch mehr verdecken kann, ohne dafs die beiden Streifen aufhören, sichtbar zu bleiben. Die gefundenen Werthe genügen aber, die anomale Dispersion zu erklären.

Berechnen wir nämlich mit den zuvor gegebenen Brechungsquotienten der Dispersion der Cyaninlösung für einen brechenden Winkel von 10°, so werden die Ablenkung der zwei Streifen

Roth	3°	33',6
Blau	3	38',0
Dispersion		4',4.

Wird nun das Auge gegen die brechende Kante zu excentrisch gestellt, so ist das so, als ob von der Kante her das Auge mit einem Kartenblatt verdeckt worden wäre, und es erhalten nun die beiden Streifen eine Verschiebung von beiläufig 12' gegen einander, so zwar, dafs der rothe Streifen um diese Gröfse nach der brechenden Kante zu liegen kommt. Diese Dispersion ist also der früheren entgegengesetzt, so dafs die schliefsliche anomale Dispersion 12' — 4',3 = 7',6 beträgt.

Für ein Prisma von 20° beträgt die normale Dispersion 9',4; die anomale würde also noch immer gleich 12' — 9',4 = 2',6 seyn.

Aehnliche Erscheinungen treten aber auch ein, wenn man das Spectrum mit einem Fernrohr betrachtet, denn dieselben sind selten so vollkommen achromatisch, dafs sie nicht farbige Ränder gäben, wenn man den gröfsten Theil des Objectivs verdeckt.

Sehr schön konnte ich die anomale Dispersion mit einem vertikalen Goniometer beobachten, das eigentlich zu

Krystallwinkelmessungen dient, aber auch mit einer Collimatorspalte und einem beweglichen Fernrohr versehen ist. In letzteres wurde zufällig vor einiger Zeit eine achromatische Objectivlinse gesetzt. Beobachtete man nun mit diesem Fernrohr das Spectrum und verschob das Prisma mit dem Schlittenapparate des Instrumentes senkrecht zur Richtung des Fernrohres nach seiner dickeren Seite, so konnte man sehr schön sehen, wie die normale Dispersion in die anomale überging, sobald die abgelenkten Strahlen nicht mehr die Mitte der Objectivlinse trafen.

XI. *Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen; von Sellmeier in Neu-Britz bei Rixdorf unweit Berlin.*

Von der von Christiansen und Kundt beobachteten aufsergewöhnlichen Reihenfolge der Farben im Spectrum einiger Körper hat wohl Niemand mit gröfserem Interesse Kenntnifs genommen, als ich, der Verfasser dieser Zeilen. Es machte diese neu entdeckte Erscheinung auf mich nicht den Eindruck von Etwas Unerwartetem und Unerklärlichem; ich hatte sie vielmehr schon vor Jahren aus theoretischen Gründen vermuthet, ja sie war schon 1866, und zwar ebenfalls an einer Fuchsin-Lösung, von mir selbst *gesucht* worden, obgleich ohne Erfolg. Es möge mir daher erlaubt seyn, die Gründe auseinander zu setzen, welche mich eine so ungewöhnliche Erscheinung vorhersehen liefsen.

Die Dispersion, deren befriedigende Erklärung seither eine noch ungelöste Aufgabe war, ist schon seit Langem dann und wann ein bevorzugter Gegenstand meines Nachdenkens gewesen. Ausgehend von der Ansicht, dafs die

Verschiedenheit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in den ponderabeln Mitteln eine directe Wirkung der durch die Aetherschwingungen in Mitschwingen versetzten Körpertheilchen sey, gelang es mir, eine Erklärung aufzufinden, welche allen Ansprüchen auf Klarheit und Folgerichtigkeit zu genügen schien. Eine besondere Eigenthümlichkeit dieser Erklärung war, dafs sie eine Beziehung enthielt zwischen der Dispersion und der Absorption des Lichts, welche sich folgendermafsen aussprechen läfst: Wenn ein Körper Theilchen enthält, welche das Licht von einer bestimmten Schwingungsdauer absorbiren, so verändern diese Theilchen bei dem Lichte von anderer Schwingungsdauer den Brechungsexponenten; sie vergröfsern denselben, wenn die Schwingungsdauer gröfser, sie verkleinern ihn, wenn sie kleiner ist, als die des absorbirten Lichtes; und zwar nimmt diese Wirkung nicht nur zu, wenn sich die Schwingungsdauer des gebrochenen Lichtes der des absorbirten nähert, sondern es ist auch diese Zunahme selbst eine wachsende. Diese Beziehung erschien mir als von grofser Wichtigkeit; denn sie war nicht nur im Stande, den die vollständige Achromatisirung der Linsen so erschwerenden unproportionalen Gang der Dispersion bei den verschiedenen Körpern zu erklären, sondern sie machte es auch möglich, meine Theorie an der Hand der Erfahrung zu prüfen.

Diese Prüfung geschah in folgender Weise.

Stellen in einem Coordinatensystem die Abscissen die reciproken Werthe der Quadrate der Schwingungsdauern, die Ordinaten die Brechungsexponenten vor, so liegen die Endpunkte der letzteren in einer Curve, welche ich die Dispersionscurve nennen will. Sind die Brechungsexponenten für die Fraunhofer'schen Linien $B, C, \ldots H$ bekannt, so kennt mann sieben Punkte dieser Curve; verbindet man dieselben durch gerade Linien, so sind diefs Sehnen, deren Neigungen zur Abscissenaxe sich leicht bestimmen lassen, indem man, um die Tangenten dieser Neigungswinkel zu erhalten, nur die Differenzen der Ordinaten durch die der Abscissen zu dividiren braucht. Sind also τ_1 und τ_2 zwei

Schwingungsdauern des Lichtes, n_1 und n_2 die denselben entsprechenden Brechungsexponenten des Körpers, und ist α die Neigung der die oberen Endpunkte von n_1 und n_2 verbindenden Sehne zur Abscissenaxe, so ist

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{n_2 - n_1}{\frac{1}{\tau_2^2} + \frac{1}{\tau_1^2}} = \frac{\Delta n}{\Delta \frac{1}{\tau^2}}.$$

Aus den Aenderungen, welche diese Neigungstangente, wie ich den Werth von $\frac{\Delta n}{\Delta \frac{1}{\tau^2}}$ nennen will, von einer Sehne zur anderen erfährt, läfst sich nun, wie man leicht einsieht, auf die Beschaffenheit der Dispersionscurve schliefsen.

Wären in einem Körper diejenigen Theilchen, welche auf die Aetherwellen eine absorbirende Wirkung ausüben, gar nicht vorhanden, so würde, wie die erwähnte Theorie ergiebt, die Neigungstangente vom Roth zum Violet kaum merklich steigen; die Dispersionscurve würde also kaum merklich von einer geraden Linie abweichen. In Folge der Wirkung der absorbirenden Theilchen auf die Brechung wird aber, wenn das oben ausgedrückte Gesetz richtig ist, diese Geradlinigkeit der Dispersionscurve gestört, und zwar wird die letztere in einer Weise gekrümmt, die sich leicht voraussehen läfst, wenn man weifs, welche Theile des Spectrums absorbirt werden.

Des bequemern Ausdrucks halber will ich in dem Folgenden den in Bezug auf die Tonscale herrschenden Sprachgebrauch auch auf das Licht anwenden, nämlich Das unten nennen, was sich auf die langsamere, und Das oben, was sich auf die schnellere Schwingungen bezieht.

Ich richtete nun meine Betrachtungen zuerst auf die durchsichtigen Körper, und unterschied bei denselben drei Hauptfälle, jenachdem blofs die unterrothen Strahlen, oder blofs die übervioletten, oder beide zugleich und in gleichem Grade der Absorption unterliegen.

Der Theorie zufolge sind dann durch die Wirkung der absorbirenden Körpertheilchen die Brechungsexponenten im

ersten Falle *verkleinert*, am meisten am untern Ende des sichtbaren Spectrums, im zweiten sind dieselben *vergröfsert*, vorzugsweise am obern Ende, und im dritten sind sie im untern Theile des Spectrums verkleinert, im oberen vergröfsert.

Wenn man beachtet, dafs diese verkleinernde oder vergröfsernde Wirkung nach dem betreffenden Ende des Spectrums hin in *wachsendem Grade* zunimmt, so sieht man, dafs die Dispersionscurve im ersten Falle nach unten hin abwärts, im zweiten nach oben hin aufwärts, und im dritten an ihrem unteren Ende abwärts und zugleich am oberen aufwärts gekrümmt ist.

Hieraus läfst sich in Bezug auf die Aenderungen der Neigungstangente bei wachsender Abscisse, d. h. wenn man vom untern Ende des sichtbaren Spectrums nach dem oberen fortschreitet, Folgendes schliefsen: Im ersten Falle nimmt die Neigungstangente ab, und zwar zuerst am schnellsten, dann immer langsamer; im zweiten nimmt sie zu, und zwar in fortwährend wachsendem Maafse, und im dritten nimmt sie in der ersten Hälfte des Spectrums ab, in der zweiten wieder zu, so dafs in diesem dritten Falle das Minimum der Neigungstangente in der Mitte des Spectrums liegt.

In Bezug auf die Ausdehnung der Farben im Spectrum kann man noch Folgendes bemerken: Im ersten Falle erscheinen die Farben im untern Theile des Spectrums auseinandergezogen, im obern zusammengedrängt, im zweiten findet das Umgekehrte Statt, und im dritten erscheinen sie an beiden Enden des Spectrums auseinandergedehnt und in der Mitte desselben zusammengedrängt, wie denn überhaupt die Farben da am meisten einander genähert sind, wo die Neigungstangente am kleinsten ist.

Da die meisten transparenten Körper keinen dieser drei Hauptfälle entsprechen werden, so mufs man noch die Zwischenfälle in Betracht ziehen. Denkt man sich zuerst die unterrothen und die übervioletten Strahlen in gleichem Grade absorbirt, und läfst man dann die Absorption der erstern

allmählig abnehmen, so stellt diefs den Uebergang vom dritten Hauptfalle zum zweiten dar, wobei das Minimum der Neigungstangente, wie man leicht einsieht, von der Mitte des Spectrums nach dem untern Ende und darüber hinaus sich allmählig verschieben mufs; läfst man dagegen die Absorption der übervioletten Strahlen abnehmen, so mufs bei diesem Uebergange vom dritten zum ersten Falle das Minimum der Neigungstangente von der Mitte des Spectrums nach dem obern Ende hin wandern.

Es müfsten jetzt aus den Brechungsexponenten der Körper die Neigungstangenten berechnet werden, um zu sehen ob deren Aenderungsweise mit der aus der Theorie hergeleiteten übereinstimme. Indem ich die der Linie F entsprechende Wellenlänge zur Einheit nahm, bezeichneten die so erhaltenen Wellenlängen-Zahlen zugleich auch die Schwingungsdauern, wenn die der Linie F entsprechende Schwingungsdauer ebenfalls zur Einheit genommen wird. Indem ich nun aus den von Ångström, Bernard, Ditscheiner und Mascart gemessenen Wellenlängen das Mittel nahm, erhielt ich folgende Werthe von $\frac{1}{\tau^2}$ und $\Delta\frac{1}{\tau^2}$:

	B		C		D		E		F		G		H
$\frac{1}{\tau^2}=$	0,5007		0,5488		0,6807		0,8510		1,0000		1,2731		1,5005
$\Delta\frac{1}{\tau^2}=$		0,0481		0,1319		0,1703		0,1490		0,2731		0,2274.	

Ich will, um hier einige Beispiele mitzutheilen, drei Körper auswählen, welche als Repräsentanten der drei Hauptfälle dienen können, nämlich das Wasser, den Schwefelkohlenstoff und das Fraunhofer'sche Kronglas No. 9. Die Brechungsexponenten des ersten und dritten Körpers sind von Fraunhofer, die des zweiten von Verdet.

	1. Hauptfall. Wasser.		2. Hauptfall. Schwefelkohlenstoff.	
	Brechungs-exponent n	Neigungs-tangente $\frac{\Delta n}{\Delta \frac{1}{\iota^2}}$	n	$\frac{\Delta n}{\Delta \frac{1}{\tau^2}}$
B	1,330977		1,6114	
		0,0152		0,069
D	31709		147	
		142		71
D	33577		240	
		134		75
E	35849		368	
		130		80
F	37788		487	
		127		88
G	41261		728	
		127		103
H	44162		956	

	3. Hauptfall. Kronglas No. 9.	
	n	$\frac{\Delta n}{\Delta \frac{1}{\tau^2}}$
B	1,525832	
		0,0211
C	26849	
		207
C	29587	
		204
E	33055	
		202
F	36052	
		206
G	41657	
		216
H	46566	

Man sieht, wie ausgezeichnet bei diesen drei Körpern die *wirkliche* Aenderungsweise der Neigungstangente mit der theoretisch vorhergesehenen übereinstimmt.

Alle transparenten Körper, bei denen ich eine solche Vergleichung ausführen konnte, d. h. von denen mir sowohl hinreichend genaue Brechungsexponenten vorlagen, als auch die absorbirenden Eigenschaften bekannt waren, sprachen für die Theorie, keiner dagegen. Die Zahl dieser Körper war aber nicht grofs, und auch aus andern Gründen schien mir deren Beweiskraft nicht genügend zu seyn.

Indem ich mich jetzt einer zweiten Klasse von Körpern zuwandte, nämlich den undurchsichtigen, erinnerte ich mich, dafs man bei den Metallen aus der Abnahme des Haupteinfallswinkels vom Roth zum Violett schon längst auf eine Abnahme des Brechungsexponenten in derselben Richtung geschlossen hat. Diese vollständige Umkehrung der sonstigen Regel findet nur im obigen Gesetz eine sehr leichte Erklärung; durchschreitet man nämlich das Spectrum vom Roth zum Violett, so wird bei jedem Schritt die Menge derjenigen absorbirenden Theilchen, welche den Brechungsexponenten vergröfsern, vermindert, und die Zahl derer, welche ihn verkleinern, vermehrt. Ich hielt jedoch jenen Schlufs von der Abnahme des Haupteinfallswinkels auf die des Brechungsexponenten nicht für sicher genug, und ich konnte daher in den Metallen wohl eine Stütze für meine Theorie sehen, aber keinen Beweis.

Eine, wie mir scheint, vollständig genügende Entscheidung konnte ich nur von einer dritten Klasse von Körpern erwarten, nämlich solchen, welche nur den mittleren Theil des Spectrums absorbiren, den unteren und oberen aber durchlassen. Bei diesen Körpern sind, wenn die Theorie richtig ist, durch die Wirkung der absorbirenden Theilchen die Brechungsexponenten im untern Theile des Spectrums vergröfsert, im obern verkleinert, und Beides um so mehr, je mehr man sich den Gränzen des absorbirten Theiles nähert. Wenn daher die Absorption einen gewissen Stärkegrad besitzt, so mufs das obere Ende des untern sichtbaren Theiles im Spectrum stärker gebrochen werden, als das untere Ende des obern. Ein aus einer solchen Substanz bestehendes Prisma wird also ein Spectrum erzeugen, in welchem unter

Verdrängung des Absorptionsstreifens die Farben des untern Theiles und die des obern mehr oder weniger über einander hinweg verschoben sind. Ist die Absorption weniger intensiv, so wird Vorstehendes zwar nicht der Fall seyn; wenn man dann aber im Stande ist, in jedem der beiden unabsorbirten Theile des Spectrums die Brechungsexponenten von drei oder wenigstens zwei Fraunhofer'schen Linien genau genug zu messen, so hat man ein anderes Mittel, die Wirkung der absorbirenden Theilchen auf die Brechung darzuthun. Von den beiden Zweigen nämlich, in welche die Dispersionscurve durch die Absorption getheilt wird, ist durch die Wirkung der absorbirenden Theilchen der untere an seinem obern Ende aufwärts, der obere an seinem untern Ende abwärts gebogen; die Neigung zur Abscissenaxe ist also in beiden Zweigen vergröfsert, am meisten an den Gränzen der absorbirten Stelle des Spectrums. Verbindet man aber einen obern Punkt des untern Zweiges mit einem untern Punkt des obern durch eine Sehne, so mufs deren Neigung zu Abscissenaxe sehr merklich kleiner seyn, d. h. es mufs hier der Werth von $\frac{\Delta n}{\Delta \frac{1}{\tau^2}}$ auffallend kleiner ausfallen, als vorher und nachher.

Eine Uebereinanderschiebung der Farben am Spectrum eines Körpers dieser Klasse war noch nicht beobachtet worden; eben so wenig aber war es mir möglich, auf einen solchen die Methode der Neigungstangenten anzuwenden, weil es mir nicht gelang, unter den bereits gemessenen Brechungsexponenten für die Fraunhofer'schen Linien solche aufzufinden, welche sich auf einen dieser Körper beziehen.

Unter diesen Umständen beschlofs ich selbst einen Versuch anzustellen, und wählte dazu das Fuchsin, weil ich diesen Körper sowohl wegen seiner energischen Lichtabsorption, als auch wegen der günstigen Lage der durch ihn absorbirten Stelle im Spectrum für den geeignetsten hielt. Ich verschaffte mir durch das Handlungshaus Luhme

in Berlin (April 1866) ein Hohlprisma, welches der Quere nach in zwei Hälften getheilt war. Die eine Hälfte füllte ich mit einer verdünnten Fuchsinlösung (*A*), die andere blofs mit dem Lösungsmittel (*B*), um Beider Spectren leicht mit einander vergleichen zu können. Der Versuch entsprach aber leider nicht meinen Erwartungen. Von den Fraunhofer'schen Linien waren kaum Spuren wahrzunehmen, mochte ich mit blofsem Auge oder mittelst eines Taschenfernrohrs beobachten; meine Hoffnung, die ungleiche Verschiebung dieser Linien im Spectrum *A* gegen die im Spectrum *B* wahrnehmen zu können, wurde also nicht erfüllt. Eine Verschiebung der Farben im Spectrum *A* gegen die in *B* war ebenfalls nicht sicher festzustellen. Endlich war der Absorptionsstreifen in *A*, von dem ich gehofft hatte, dafs er durch die Wirkung der absorbirenden Theilchen auf die Brechung verdrängt seyn möchte, nicht nur vorhanden, sondern er verbreiterte sich auch bei zunehmender Concentration. Ich schlofs daraus, dafs die Vergröfserung des Brechungsexponenten des Fuchsins im Roth und seine Verkleinerung im Blau nicht hinreichend sey, um das Wachsen desselben im Lösungsmittel vom Roth bis zum Blau aufzuheben. Auf den glücklichen Gedanken Soret's, die brechende Kraft des Lösungsmittels unwirksam zu machen, kam ich nicht; eine stärkere Concentration war wegen des grofsen brechenden Winkels von 60° nicht anwendbar, und ich gab, vielleicht etwas voreilig, den Versuch auf. In meiner Entmuthigung hielt ich es jetzt sogar für wahrscheinlich, dafs die Wirkung der absorbirenden Theilchen im Fuchsin zu klein sey, um bei ihm, selbst im ungelösten Zustande, eine Uebereinanderschiebung der Farben hervorbringen zu können, und fand diese Ansicht unterstützt durch die Kleinheit der Aenderung der Neigungstangente beim Wasser und Schwefelkohlenstoff trotz der grofsen absorbirenden Kraft dieser Körper für die unterrothen oder übervioletten Strahlen. Es blieb mir daher nur noch die Hoffnung, den Einflufs der absorbirenden Theilchen auf die Brechung auch bei dieser Klasse von Kör-

pern durch die Aenderungen der Neigungstangente darthun zu können, wozu mir aber bis jetzt noch die Brechungsexponenten fehlten, welche selbst zu messen ich nicht eingerichtet war.

So stand die Sache, als ich in den Nummern 19 und 20 des »Naturforscher« die Mittheilungen über die Beobachtungen von Christiansen und Kundt las, und man kann sich nun die Freude vorstellen, welche ich dabei empfand. Die vollständige Uebereinstimmung dieser Beobachtungen mit der Theorie liegt so sehr auf der Hand, dafs sie kaum eines näheren Nachweises bedarf. Nach Christiansen sind die Brechungsexponenten der concentrirten Fuchsinlösung folgende:

B	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*
1,450	1,502	1,561	.....	1,312	1,285	1,312

Die Linien *B*, *C* und *D* liegen unterhalb der absorbirten Stelle im Spectrum; deren Brechungsexponenten sollen daher nach der Theorie durch die Wirkung der absorbirenden Theilchen vergröfsert seyn, und zwar von *B* bis *D* in wachsendem Grade. Demzufolge mufs der Brechungsexponent von *B* bis *D* ungewöhnlich stark zunehmen. In der That beträgt diese Zunahme mehr als acht mal so viel, als beim Schwefelkohlenstoff zwischen denselben Linien, und doch gehört der letztere zu den Körpern mit sehr starker Dispersion. Die Linien *F*, *G* und *H* liegen oberhalb der absorbirten Stelle; ihre Brechungsexponenten sollen daher durch die absorbirenden Theilchen verkleinert seyn. In der That sinkt von *D* bis *F* der Brechungsexponent fast um drei mal so viel, als er beim Schwefelkohlenstoff auf der ganzen Strecke von *B* bis *H* steigt! Dafs er in der Fuchsinlösung oberhalb der Linie *F* nicht sofort wieder zunimmt, rührt einfach davon her, dafs die Absorption nicht auf den Raum zwischen *D* und *F* beschränkt ist, sondern, wenn auch immer schwächer werdend, noch über *F*, ja über *G* hinaus sich erstreckt. — Die Brechungsexponenten des als Lösungsmittel gebrauchten Alkohols sind nach Baden-Powell folgende:

B	C	D	E	F	G	H
1,3628	1,3633	1,3654	1,3675	1,3696	1,3733	1,3761

Bestände also das Fuchsin blofs aus den absorbirenden Theilchen, so würde die Wirkung der letztern auf den Brechungsexponenten durch folgende Zahlen sich ausdrücken lassen:

B	C	D	E	F	G	G
+0,087;	+0,139;	+0,196;	....	—0,058;	—0,088;	−0,064.

Wegen der nicht absorbirenden Theilchen des Fuchsins müssen jedoch die positiven Zahlen dieser Reihe etwas verkleinert, die negativen etwas vergröfsert werden.

Nach Kundt findet eine abnorme Reihenfolge der Farben im Dispersionsspectrum bei fast allen Körpern statt, welche im festen Zustande eine deutliche Oberflächenfarbe besitzen. Es erklärt sich dieses einfach dadurch, dafs diese Oberflächenfarbe, den Metallfarben namentlich auch darin ähnlich, dafs sie, wie beim Golde, der Farbe des durchgelassenen Lichtes angenähert complementar ist, stets eine sehr energische Lichtabsorption anzeigt.

Ich halte jetzt die von mir aufgefundene Erklärung der Dispersion, wenigstens was die Abhängigkeit der letztern von der Absorption anbetrifft, für hinlänglich gesichert, und hoffe nunmehr die Betrachtungen, welche mich zu dieser Entdeckung geführt haben, bald veröffentlichen zu können.

XII. *Ueber eine neue vortheilhafte Erregungsweise der Influenz-Maschinen;* *von W. Musaeus,*

Lehrer an der höheren Bürgerschule zu Charlottenburg.

Die gewöhnliche Weise, Influenz-Maschinen zu erregen, besteht darin, dafs man eine Platte aus Kammmasse, welche auf einem schlecht leitenden Körper liegt, mit Fuchsschwanz,

Pelz oder auch wohl mit der Hand nach einander auf beiden Seiten reibt und sie alsdann einem der Conductoren resp. einer Belegung der Maschine gegenüber hält. Diese Art der Erregung, so vortheilhaft sie auch zu seyn scheint, hat dennoch viele Nachtheile; denn nicht selten ist die Kammmasse hinsichtlich ihrer Erregbarkeit gegen Witterung mehr oder weniger empfindlich, als die Maschine selbst; nicht selten mufs man die Kammmasse mehrere Male elektrisch machen, ehe man die Maschine damit erregen kann. Auch verändert die Kammmasse mit der Zeit ihre Oberfläche, so dafs sie durch Reiben nicht mehr elektrisch wird. Man mufs sie dann mit einem Messer abschaben und wohl auch mit Schwefelkohlenstoff abwaschen. Endlich wird durch längeren Gebrauch die Kammmasse so spröde, dafs sie sehr leicht zerbricht.

Alle diese Uebelstände veranlafsten mich, darüber nachzudenken, ob sich nicht eine einfachere Art der Erregung finden liefse. Ich stellte zur Erreichung dieses Ziels nun folgende Versuche an:

1. Einem passiven [1]) Conductor der vorderen Scheibe einer Influenz-Maschine mit entgegengesetzt rotirenden Scheiben hielt ich einen meiner Finger so gegenüber, dafs die hintere Scheibe sich an demselben rieb. Ich erhielt hierdurch keine Wirkung, bemerkte aber, dafs eine elektrische Lichterscheinung sich an meinem Finger der Länge nach zeigte. Die passiven Conductoren standen hierbei in einem Winkel von 45 Grad.

2. Ich stellte nun die Conductoren in einen Winkel von fast 90 Grad und wiederholte den Versuch. Derselbe blieb auch hier ohne die beabsichtigte Wirkung; doch zeigten sich an den Spitzen der passiven Conductoren matte elektrische Lichterscheinungen. Hierdurch wurde ich veranlafst, anzunehmen, dafs die durch diesen Versuch an den

1) Unter passiven Conductoren verstehe ich diejenigen, welche zur Thätigkeit der Maschine unbedingt nothwendig sind, während die activen diejenigen sind, welche zur Aufnahme, resp. Nutzbarmachung, der erzeugten Elektricität dienen.

Scheiben erregte Elektricität wohl zu schwach sey, die Maschine in Thätigkeit zu bringen. Ich fertigte daher ein sogenanntes Reibkissen und zwar auf folgende Weise.

An einem etwa 4 Zoll langen und 1 Zoll breiten Kammmassestück befestigte ich ein $2\frac{1}{2}$ Zoll langes und 1 Zoll breites Stück weiches mit Seide überzogenes Zeug, bestrich dasselbe mit gewöhnlichem Amalgam und wiederholte mit demselben die unter 1 und 2 angegebenen Versuche; doch blieben dieselben auch hier ohne Erfolg.

3. Nun entfernte ich die activen Conductoren der Maschine ganz und stellte die passiven Conductoren in einen rechten Winkel. Sobald ich nun auf die vorbeschriebene Weise statt meines Fingers das Reibkissen anlegte, war die Maschine mit Leichtigkeit erregt; auch liefs sich zu meiner Ueberraschung durch diese Abänderung die Maschine dadurch erregen, dafs ich statt des Reibkissens den Finger anwendete. Die Maschine blieb in voller Thätigkeit, als ich nun auch die activen Conductoren ansetzte. Ich brachte die Maschine aufser Thätigkeit, um zu versuchen, ob sich dieselbe mittelst des Reibkissens, auch wenn die activen Conductoren sich in Thätigkeit befänden, erregen lasse.

4. Die Conductoren wurden wiederum in einen Winkel von fast 90 Grad gestellt, das Reibkissen angelegt und die Scheiben in Rotation versetzt. Die Wirkung erschien fast augenblicklich. Hierbei bemerkte ich, dafs ein kleiner Funke vom Reibkissen nach meinem Finger, welcher sich in der Nähe des Kissens befand, übersprang, und erklärte mir das Mifsglücken des ersten derartigen Versuchs dadurch, dafs ich das Reibkissen während der Erregung ableitend berührt hatte.

Jedenfalls bietet diese Art der Erregung weniger Nachtheile, als die gewöhnliche; ich habe sie seit langer Zeit in Anwendung gebracht und stets als praktisch gut befunden. Indessen läfst sich auch durch dies Erregungsmittel die Maschine nicht bei jedem Wetter in Thätigkeit setzen; doch habe ich gefunden, dafs, wenn man auf diese Weise nicht

im Stande war, die Maschine in Thätigkeit zu bringen, sie auch mit Kammmasse nicht erregt werden konnte.

Bemerken will ich nur noch, dafs, wenn man mit einem Reibkissen der vorbeschriebenen Art Influenzmaschinen mit feststehender Scheibe erregen will, dasselbe einer Spitze der Belegung oder auch der Belegung selbst gegenüber an die rotirende Scheibe sanft andrücken mufs. Die Erregung erfolgt jedenfalls leichter, wenn die Leidner Flaschen mit der Maschine nicht in Verbindung stehen und die von dem Reibkissen zu berührende Fläche der rotirenden Scheibe nicht gefirnifst ist.

XIII. *Ueber eine neue Verbesserung der Holtz'schen Influenz-Maschine mit entgegengesetzt rotirenden Scheiben, wodurch die doppelte Menge der Elektricität erzeugt werden kann;* *von W. Musaeus.*

Als ich mich eingehender mit der Theorie der Influenz-Maschine mit entgegengesetzt rotirenden Scheiben beschäftigte, fiel es mir auf, dafs nur der vorderen Scheibe derselben active [1]) Conductoren gegenüberstehen, während doch die hintere Scheibe bei dieser Maschine in ganz gleicher Weise zu wirken im Stande seyn mufs, als die vordere. Ich stellte daher der hinteren Scheibe zwei active Conductoren, welche in einem Kammmassestück befestigt waren, so gegenüber, dafs sie mit denen der vorderen Scheibe parallel liefen und versah dieselben mit Entladern. Sobald sich nun die Maschine in Thätigkeit befand, konnte ich sowohl von den vorderen, wie auch von den hinteren activen Con-

1) Active Conductoren will ich diejenigen nennen, welche der Maschine fehlen können, ohne deshalb ihren Gang zu stören, also dazu dienen, die zu verbrauchende Elektricität zu liefern, während ich »passive Conductoren« diejenigen nenne, welche durchaus nöthig sind, die Maschine in Thätigkeit zu erhalten.

ductoren Funken erhalten. Waren aber die vorderen activen Conductoren geschlossen, so hörte die Thätigkeit der Maschine sofort auf, sobald ich auch die Conductoren der hinteren Scheibe miteinander verband. Ich befestigte nun die activen Conductoren für die hintere Scheibe an den activen Conductoren der vorderen, und verband sie leitend miteinander. Bei dieser Einrichtung steigerte sich die quantitative Leistungsfähigkeit der Maschine; doch durfte ich die Entladungsstangen nicht unmittelbar mit einander verbinden. Die möglichst gröfste Annäherung der Entlader ohne die Thätigkeit der Maschine zu vernichten, wurde erreicht, wenn die passiven Conductoren der Maschine möglichst grofse Winkel mit einander bildeten. Ich stellte nun die hinteren activen Conductoren zu den vorderen activen so, dafs sie sich im Sinne der Rotation der vorderen rotirenden Scheibe hinter denselben befanden. Die Maschine blieb nun in voller Thätigkeit, gleichviel ob die Entlader mit einander verbunden, oder von einander getrennt waren, doch war die quantitative Leistungsfähigkeit der Maschine nicht gröfser, als sie bei der gewöhnlichen Einrichtung ist. Diese Abänderung entsprach also meinem Zweck nicht. Hierauf stellte ich die activen Conductoren der hinteren Scheibe zu denen der vorderen, so dafs sie im Sinne der Rotation der vorderen Scheibe sich um eine $\frac{1}{16}$ Umdrehung vor den activen Conductoren der vorderen Scheibe befanden, und erhielt hierdurch nun genau die doppelte Funkenmenge von den zu diesem Versuch angestellten Leidner Flaschen. Doch durfte ich auch bei dieser Abänderung die activen Conductoren nicht unmittelbar mit einander verbinden. Um dies zu erreichen, befestigte ich an dem nach oben gerichteten passiven Conductor der vorderen Scheibe das im vorigen Artikel beschriebene Reibzeug und liefs dasselbe die hintere Scheibe an einer dem vorderen Conductor gegenüberliegenden Stelle sanft reiben. Hierdurch erregte sich die Maschine und blieb nun auch in Thätigkeit, wenn die Entlader sich unmittelbar miteinander berührten. Nur war es dann nöthig, dafs die passiven Conductoren einen möglichst

grofsen Winkel mit einander bildeten. Indem ich mir die Beschreibung anderer Abänderungen der Maschine, welche zwar nicht zur Vergröfserung der quantitativen Leistung derselben beitragen, wohl aber von wissenschaftlichem Interesse seyn dürften, vorbehalte, gebe ich nun eine genauere Beschreibung dieser Maschine mit der soeben beschriebenen Abänderung.

Zwei 10zöllige, möglichst ebene Scheiben aus Fensterglas, welches einen Stich ins Grüne hat, sind auf zwei messingenen Hülsen, die übereinander passen, befestigt. Jede dieser Hülsen trägt nämlich an einem Ende eine $\frac{5}{4}$zöllige Messingscheibe und eine ebensogrofse Schraube aus Kammmasse, mittelst welcher die Glasscheibe gegen das Messingplättchen geschraubt werden kann. Beide Hülsen sind nun so aufeinander geschoben, dafs die Messingscheibchen sich an demselben Ende der Hülsen befinden, also die Glasscheiben dicht nebeneinander stehen. Jede Hülse trägt an der entgegengesetzten Seite ein kleines Schnurrad aus Kammasse, von welchen das für die gröfsere Hülse bestimmte so eingerichtet ist, dafs es sich auf derselben durch einfaches Aufschrauben festhält. Das andere dagegen greift mit einem Stift, welcher aus seiner Durchbohrung hervorragt, in einen Einschnitt der unteren Hülse, welche ein wenig länger, als die obere ist, ein. Beide Hülsen mit ihren Scheiben und Schnurrädern werden auf eine stählerne Axe gesteckt, welche mittelst einer Holzkugel auf einem 6 Zoll hohen Glasstab, der in einem Brett steht, befestigt ist. Diese Achse ist $\frac{1}{2}$ Zoll länger, als die untere Hülse, und enthält an ihrer vorderen Seite ein $\frac{1}{2}$ Zoll tiefes Schraubengewinde, zu welchem eine genau passende Schraube gehört, die so eingerichtet ist, dafs sie ein 8 Zoll langes, 1 Zoll breites und $\frac{3}{8}$ Zoll starkes Kammmassestück fest gegen die Achse drücken kann. An den Enden dieses Kammmassestücks befinden sich zwei Conductoren, welche ihre Spitzen der vorderen Scheibe zukehren. In leitender Verbindung mit denselben stehen zwei andere Conductoren, welche ihre Spitzen gegen die hintere Scheibe kehren. Dieselben stehen

im Sinne der Rotation der vorderen Scheibe um $\frac{1}{16}$, besser $\frac{1}{10}$ Umdrehung vor den Conductoren dieser Scheibe.

Auf dem nach vorn hervorragenden Stücke der Welle sind zwei in einer geraden Linie stehende Conductoren, welche mit einander in leitender Verbindung stehen und an einem genau zur Welle passenden Ring befestigt sind, so aufgesteckt, dafs sie sich nach rechts und links drehen lassen. Der hinteren Scheibe stehen ebenfalls zwei unter sich verbundene und auf der Welle drehbare Conductoren gegenüber.

Die beiden Schnurräder der Hülsen stehen mittelst einer längeren Schnur mit einem gröfseren Schnurrade in Verbindung. Die Schnur ist so über die Räder gelegt, dafs, wenn das grofse Rad nach rechts gedreht wird, sich die vordere Scheibe nach rechts, die hintere aber nach links dreht. Um dieses zu erreichen, legt man ein Schnur ohne Ende, indem man den Daumen zwischen die beiden Enden derselben hält, so auf die beiden kleinen Schnurräder, dafs auf jedem derselben *ein* Theil der Schnur liegt, bewegt alsdann den übergelegten Theil der Schnur um die kleinen Räder so lange herum, bis die Enden derselben gleich lang sind. Hält man nun mit der rechten Hand die obere, mit der linken aber die untere Hälfte der Schnur, und dreht die letztere $\frac{1}{2}$ mal nach links und alsdann die ganze Schnur nach rechts, und bringt sie auf das grofse Rad, so ist die obige Aufgabe erfüllt.

Ich habe versucht, das ganze Conductoren-System nach der oben angegebenen Idee zu verdoppeln, also die Maschine mit 16 Conductoren wirken zu lassen, ohne jedoch hiermit ein günstiges Resultat erreicht zu haben. Doch ist es vielleicht möglich, dafs bei weiterer entsprechender Veränderung oder bei gröfseren Dimensionen der Maschine ein günstiges Resultat erzielt werden kann.

Nachtrag.

1. Spätere Versuche haben ergeben, dafs es nicht immer nothwendig ist, das erwähnte Reibkissen beständig gegen die Scheibe drücken zu lassen, um die Maschine mit ge-

schlossenen Entladern in Thätigkeit zu erhalten. Vielmehr ist die Mitwirkung desselben bei trockener Luft vollständig überflüssig, wenn nur für den Fall, dafs sich die Entlader unmittelbar miteinander berühren sollen, die passiven Conductoren möglichst grofse Winkel miteinander bilden, sich also sehr nahe bei den activen befinden. Es dürfte daher zweckmäfsig seyn, für gewöhnlich das Reibzeug von der Maschine zu entfernen und es nur bei ungünstigem Wetter, wo es gute Dienste leistet, mitwirken zu lassen.

2. Obgleich meine Maschine ursprünglich nicht für hohe Dichtigkeit eingerichtet war, da bei der Anfertigung derselben auf die Vermeidung von Kanten und Ecken wenig Rücksicht genommen wurde, so war dieselbe doch im Stande bei trockener Luft mit 2 Flaschen von 30□″ äufserer Belegung und 2^{mm} Glasstärke zwischen Kugeln von 1^{cm} Durchmesser 4 bis 4½ Zoll lange Funken zu erzeugen. Die passiven Conductoren wurden zur Erzeugung der längsten Funken so gestellt, dafs sie Winkel von 40 bis 45 Grad miteinander bildeten.

Durch dieses Resultat glaube ich mich berechtigt, behaupten zu dürfen, dafs die Wirksamkeit der Maschine mit Bezug auf ihren intensiven Effect durch die neue Einrichtung nicht beeinträchtigt wird. Ich hebe dieses besonders darum hervor, weil alle bisher bekannten Veränderungen der Influenz-Maschine, welche zur Vergröfserung der quantitativen Leistung derselben beitragen, eine sehr bedeutende Verminderung der Funkenlänge zur Folge haben. Als eine Ausnahme hiervon dürfte die vom Hrn. Prof. Poggendorff construirte Doppelmaschine zu betrachten seyn, welche, wie bekannt, aus zwei Influenzmaschinen mit fester Scheibe besteht, die auf eine sinnreiche Weise so mit einander verbunden sind, dafs sie sich in ihrer Wirkung gegenseitig unterstützen.

3. Wird die Maschine in dem in der Zeichnung angedeuteten Sinne durch das Reibkissen erregt, so wird der demselben gegenüberstehende Conductor-Kamm positiv elektrisch, strahlt also Lichtbüschel gegen die Scheibe — die

vier im Sinne der Rotation der vorderen Scheibe folgenden negativ und die übrigen drei wieder positiv elektrisch. Das bei der gewöhnlichen Einrichtung zwischen den Scheiben entstehende starke Geräusch ist durch die neue Einrichtung kaum noch hörbar, die von den Conductoren zur Scheibe strahlenden Lichtbüschel erscheinen viel kürzer und die bedeutende Ausstrahlung an den Rändern der Scheiben ist fast völlig vermieden.

XIV. *Ueber die Elasticität des Kautschuks; von Emilio Villari.*

(Schlufs von S. 100.)

Discussion der vorstehenden Resultate. — Zunächst geht aus denselben hervor, dafs im Allgemeinen der Werth von ε langsam wächst, bis er ein absolutes Maximum erreicht hat und dafs er darauf langsam abnimmt. So wächst der Werth von ε in Tab. II bis No. 4, in Tab. III bis No. 7, in IV, V und VI bis No. 4; hierauf nimmt er ab erst langsam, dann sehr rasch, bis er sehr klein geworden, und hierauf abermals sehr langsam.

Um die verschiedenen Werthe der Coëfficienten des Kautschuks besser studiren und leichter erkennen zu können, habe ich mittelst der vorstehenden Data die Curven auf Taf. II Fig. 7 nach folgender Methode construirt. Ich nehme die Belastungen zu Abscissen und die in vorstehenden Tabellen in Millimetern angegebenen Elasticitätscoëfficienten ε zu Ordinaten.

Aus einer allgemeinen Untersuchung der Curven geht sogleich die grofse Aehnlichkeit derselben hervor. Sie sind indefs nicht überdeckbar, weil bei Construction einer jeden die Abscissenaxe in Verhältnifs der Anzahl der Belastungen, welche bei allen nicht dieselbe war, verlängert, und auf

die Ordinatenaxe eine correspondirende Anzahl von ε aufgetragen worden ist, was den Curven eine verschiedene Gröſse giebt. So sind die Curven 5 und 7 doppelt so groſs wie die vorhergehenden construirt. In ihnen ist für jede Belastung und für jeden Werth von ε auf die Abscissen und die Ordinaten ein doppelt so groſser Werth wie in den übrigen Curven aufgetragen. Die Curve 3 ist in noch mehr vergröſsertem Maaſsstabe construirt, weil sie nach einer viel gröſseren Zahl von experimentellen Datis berechnet ist und für jedes derselben auf die Abscissen und Ordinaten immer Werthe aufgetragen sind, die denen bei Construction der anderen Curven gebrauchten gleich waren. Kurz man kann sagen, daſs diese Curven nicht überdeckbar sind, weil sie nach verschiedenem Maaſsstabe construirt wurden.

Aus einer genaueren Betrachtung jeder dieser Curven geht hervor, daſs sie einen ersten Zweig haben, der durch den Anfangspunkt geht und gleichsam eine Gerade ist, die sich sehr rasch von der Axe der x entfernt, darauf sich biegt und rasch gegen dieselbe Axe krümmt bis zu einer gewissen Gränze, von wo ab sie einen anderen gleichsam geraden Zweig darstellen, welcher sich mit ungemeiner Langsamkeit von der Abscissenaxe entfernt. Dieser Fortgang der Curven beweist, daſs der Werth von ε anfangs sehr groſs und gleichsam constant ist, dann rasch abnimmt, und um in einen neuen Werth von ε überzugehen, der gleichsam constant, sehr klein (40 Mal kleiner als das erste) und sehr langsam abnehmend ist. Dieſs kann so ausgedrückt werden:

Das Kautschuk hat, verschieden von allen anderen bekannten Körpern, *drei Elasticitätscoëfficienten, einen ersten oder groſsen, gleichsam constanten und manchmal gleich* 13 *oder* 14; *einen dritten oder kleinen, ebenfalls gleichsam constant und manchmal vor dem Abreiſsen gleich* 0,0034, *und endlich einen mittleren oder veränderlichen, der rasch abnimmt und den ersten mit dem dritten Coëfficienten verknüpft.*

Beachtenswerth ist besonders, wenn der eine dieser Coëfficienten aufhört, um dem anderen Platz zu machen.

Aus genauer Betrachtung der Figuren geht klar hervor, woher die Curve sich modificirt, wenn sie den Uebergang von einem dieser Coëfficienten zum anderen anzeigt. Es ist also leicht zu sehen, dafs der erste oder *grofse Coëfficient* bei der Curve No. 1 bis zur 6ten Belastung dauert; bei der Curve No. 2 bis zur 9ten oder 10ten, bei der Curve No. 3 bis zur 20sten; bei der Curve No. 5 bis zur 5ten.

Von diesen Puncten an beginnt in den verschiedenen Curven der zweite oder *mittlere* Coëfficient, welcher dauert bei der Curve No. 1 bis zur 16ten Belastung, bei der Curve No. 2 bis zur 21sten; bei der Curve No. 3 bis zur 31sten oder 33sten.

Von diesen neuen Gränzen an vertauscht das Kautschuk den zweiten Coëfficienten mit dem dritten oder *kleinen*, der bis ans Ende vorhält.

Beobachtet man nun die Längen, welche die Fäden an den verschiedenen Punkten erlangt haben, wo die Coëfficienten sich verändern, so bemerkt man, dafs der erste aufhört, wenn das Kautschuk von L eine Länge etwa gleich $2L$ erlangt hat und dafs der dritte anfängt, wenn die Länge $4L$ geworden ist. Und in der That vereinigt man die Längen der verschiedenen Fäden bei den Belastungen, bei welchen sie ihre Coëfficienten wechseln, so erhält man folgende Uebersicht.

Curve No. 1. — Tabelle I.

Länge d. Fadens		Länge bei		Diff.
	mm			
Erste	= 106,16			
Doppelte	= 212,34	d. 6. Belastung	= 211,40	— 0,92
Vierfache	= 424,64	d. 16. »	= 427,58	+ 2,94.

Curve No. 2. — Tabelle II.

Länge des Fadens		Länge		Diff.
Erste	= 117,84			
Doppelte	= 235,68	v. d. 9. bis 10. Belast.	= 237,07	+ 1,39
Vierfache	= 471,36	bis 21. Belast.	= 468,50	— 2,86

Curve No. 3. — Tabelle III.

Länge d. Fadens		Länge		Diff.
Erste	= 139,02			
Doppelte	= 278,04	bei d. 21. Belast.	= 271,20	— 6,84
Vierfache	= 556,08	v. d. 31. bis 32. Belast.	= 548,73	— 7,35.

Curve No. 5. — Tabelle IV.

Länge d. Fadens		Länge		Diff.
Erste	= 193,66	bei der 5. Belast.	= 396,70	+ 9,38
Doppelte	= 372,32			

Dasselbe Netz (*quadro*) kann nicht mit derselben Approximation auf die Curven 6 und 7 ausgedehnt werden, weil in diesen die Verlängerungen viel kleiner sind als in den übrigen Curven und weil die dicken Kautschukfäden, zu welchen diese Curven gehören, sich beim Spannen stark ausfädeln, wodurch die erhaltenen Coëfficienten nicht so genau sind als die der dünneren Fäden; überdiefs verlängern sich die dickeren Fäden von 6 bis 8 Millimeter Durchmesser viel weniger als die dünnen und erlangen schwierig die vier- oder fünffache Länge, ohne die Gränze der elastischen Verlängerung zu überschreiten.

Die vorstehenden Resultate nöthigen also für die von mir untersuchten dünnen Fäden den allgemeinen Satz anzunehmen: 1) Dafs der *grofse Elasticitätscoëfficient* anhält bis das Kautschuk die doppelte seiner ursprünglichen Länge erreicht hat, 2) dafs der *mittlere* andauert bis es eine vierfache Länge angenommen hat; und 3) dafs von dieser Länge an der *kleine Coëfficient* beginnt.

Hier kommt in Betracht zu nehmen, dafs der Elasticitätscoëfficient (was den grofsen betrifft) in den dünnen Fäden gröfser ist als in den dicken. So erreicht er bei den dünnen Fäden der Tabellen I und II den ungewöhnlichen Werth von etwa 14 und bei den dicken Fäden von $8^{mm},632$ Durchmesser der Tab. V und VI nicht den Werth 9. Da diese dicken Fäden nicht bis zum Zerreifsen ausgezogen wurden, so kann man nicht sagen, ob der kleine Coëffi-

cient derselben gröfser oder kleiner als der der dünnen Fäden sey.

Fügen wir schliefslich hinzu, dafs derselbe Faden von $8^{mm},632$ Dicke zu zwei Versuchen diente, erstlich als er noch nie ausgezogen worden, und zweitens als diefs im ersten Versuch geschehen war. Die Resultate sind in den Tabellen V und VI enthalten. Mit ihnen sind die Curven 6 und 7 berechnet, erstere für noch nicht gespannt gewesenes Kautschuk, letztere für schon gespannt gewesenes. Diese Curven sind einander ziemlich parallel, nur ist 7 etwas höher als 6, was beweist, dafs das Kautschuk, welches schon zuvor gespannt gewesen ist, einen etwas gröfseren Elasticitätscoëfficienten besitzt, als das noch nicht gespannt gewesene. Diefs Resultat reiht sich an die von mir gemachte Beobachtung, dafs die dicken Fäden und besonders gewisse Röhren die Eigenschaft haben, sich bei derselben Belastung sehr stark zu verlängern, wenn man ab und zu das spannende Gewicht auf einige Momente abnimmt und darauf wieder anhängt.

Solche Erscheinungen sind dem Kautschuk eigenthümlich und zeigen sich bei keinem anderen bisher unter diesem Gesichtspunkt studirten Körper. Metalle, Hölzer, Steine sind wegen des grofsen Interesses für die Praxis und die Baukunst umständlich auf ihre Elasticität beim Ausziehen und Zusammendrücken untersucht. Die vollständigsten Versuche in dieser Beziehung sind von Eaton Hodgkinson in Englang gemacht, besonders an Schmied- und Gufseisen, und zwar an sehr grofsen Stangen desselben. Aus seinen genauen und zahlreichen Versuchen geht hervor, dafs das Eisen zu Anfang und Ende einer Belastung von 14 bis 15 Kilogrm. auf das Quadratmillimeter sich proportional der Belastung verlängert, dafs von dieser Gränze an die Verlängerungen viel rascher wachsen und dafs dieselben von $22^{K},49$ pro Quadratmillim. an wiederum den Belastungen proportional sind, aber in einem viel gröfseren Verhältnifs als dem bei kleinen Belastungen.

Diese Gesetze, welche auch in Frankreich von Barnet

aufgefunden wurden, sind genau die umgekehrten von denen, welche ich beim Kautschuk auffand. Bei diesen Versuchen mit Eisen zeigte sich indefs, nachdem die Verlängerungen aufgehört hatten, den Gewichten proportional zu seyn, eine sehr grofse bleibende Verlängerung, welche von da bis zur Belastung von 14^k,99 pro Quadratmillimeter viel schneller wuchs als die elastischen Verlängerungen, was auf eine Complication des Phänomens hinweist, dafs nämlich das Eisen sich permanent auszieht und nicht mehr der eigentlichen Elasticität gemäfs verhält. Das Gufseisen in der That, welches auch bei starken Belastungen nur sehr kleine permanente Verlängerungen erleidet, zeigt dabei Verlängerungen, die wirklich rascher wachsen als die Belastungen, allein in einem viel langsameren Verhältnifs als beim Eisen. Beim Kautschuk dagegen beobachten wir nur das Elasticitätsphänomen, da es selbst nach starkem Ausziehen bis auf einige Millimeter zu seiner ursprünglichen Länge zurückkehrt.

II. Volumveränderung.

Unter Einflufs des Zuges findet eine Verlängerung und zugleich eine Verdünnung der Fäden statt, wie alle vorhergehenden Versuche und Tabellen einleuchtend beweisen. Andererseits werden durch den Effect des Ziehens die Theilchen des Fadens weiter von einander entfernt, woraus für den gedehnten Körper eine Vergröfserung des Volums und eine Verringerung der Dichte entspringt. Es bleibt jedoch ungewifs, in welchem Verhältnifs der Faden, bei Veränderung seiner Länge, sein Volum und demgemäfs seinen Querschnitt und seinen Durchmesser ändert.

Nennen wir L die Länge des Körpers und δ die Verlängerung seiner Längen-Einheit durch die Einheit des Gewichts, so nimmt der Faden durch den Zug die Länge an:

$$L(1+\delta).$$

Und nennen wir ebenso S den Querschnitt des Fadens und β die Verringerung der Einheit seines Querschnitts durch die Einheit des Gewichts, so wird S zu

$$S(1-\beta).$$

Das Volum, welches anfangs LS war, wird also nach dem Ziehen

$$LS(1+\delta)(1-\beta)$$

oder bei Vernachlässigung des Gliedes $LS\delta\beta$:

$$LS(1+\delta-\beta).$$

Alle Versuche beweisen indefs, dafs das Volum gröfser ist nach dem Zuge als vor demselben, woraus nothwendig folgt: $\delta > \beta$. Um das Verhältnifs zwischen diesen beiden Gröfsen zu bestimmen, mufs die Frage sowohl theoretisch als experimentell bestimmt werden.

Aus einer mathematischen Analyse der Aufgabe folgerte Poisson [1]), dafs

$$2\beta = \delta, \text{ also } \beta = \tfrac{1}{2}\delta.$$

Cagnard-Latour nahm die Aufgabe von experimenteller Seite vor und studirte die Phänomene des Kautschuks nach einer wenig genauen und wenig empfindlichen Methode. Defsungeachtet schlofs Poisson aus seinen Resultaten, dafs wirklich $\beta = \frac{1}{2}\delta$ [2]).

Wertheim dagegen [3]) wiederholte die Versuche am Kautschuk, indem er die Querschnitte eines quadratischen Prismas von dieser Substanz und die Längen desselben bei verschiedenen Belastungen direct mit einem Comparator mafs. Entgegen den Deductionen Poisson's und den Versuchen Cagnard-Latour's behauptet er, dafs die Querschnitte rascher abnehmen, dafs man haben würde $\delta - \beta = \frac{1}{3}\delta$ oder $\beta = \frac{2}{3}\delta$, wonach, wenn λ die Veränderung des Durchmessers für die Längen-Einheit ist, seyn würde

$$\lambda = \tfrac{1}{3}\delta$$

und nicht

$$\lambda = \tfrac{1}{4}\delta$$

wie die Theorie von Poisson ergäbe.

1) Poisson, *Mém. sur le mouvement des corps élastiques* (*Mém. de l'Acad. de Paris, T. VIII p.* 451), Vergl. Wüllner's Physik, Bd. I S. 151 ff.

2) Poisson, *Ann. de chim. et de phys. T. XXXVI, p.* 384. (Auch diese Ann. Bd. XII S. 516).

3) Wertheim, a. a. O.

Endlich ist Kirchhoff[1]) mit einer sehr sinnreichen Methode zu dem Gegenstand zurückgekehrt und hat, durch Experimentiren mit drei sehr harten Stahlstäben, gefunden, daſs das Verhältniſs der Contraction des Querschnitts zur Vergröſserung der Länge zwischen den von Poisson und Wertheim gegebenen Werthen liegt. Andrerseits fand er beim Experimentiren mit einem Messingstab auch eine raschere Verringerung des Durchmessers als Wertheim annimmt. Aus dem Grunde kann man daher behaupten, daſs zwischen der Abnahme des Querschnitts und der Zunahme der Länge eines dem Zuge unterworfenen Stabes kein festes Verhältniſs vorhanden ist, sondern daſs dieſs Verhältniſs hauptsächlich von dem Molecularzustand der untersuchten Substanz abhängt.

Inzwischen habe ich gesucht, die Modificationen, welche das Volum des Kautschuks durch verschiede Spannungen erleidet, nach einer anderen Methode als die von Cagniard-Latour und Wertheim befolgte zu studiren, um zu sehen, mit welchem der beiden, von Poisson und Wertheim, gegebenen Ausdrücken meine Versuche am besten übereinstimmen würden. Ich habe daher das Volum und die Dichtigkeit des Kautschuks unter verschiedenen Zuggröſsen mit der hydrostatischen Waage bestimmt, dann die Länge gemessen und dadurch den Durchmesser bei verschiedenen Spannungen ermittelt. Auf solche Weise gelang es mir leicht, das Verhältniſs zwischen der Verlängerung des Fadens und der Zusammenziehung seines Querschnitts zu bestimmen.

Zu diesen Versuchen habe ich einen Faden vulkanisirten Kautschuks von $3^{m},301$ Länge und $6^{mm},018$ Durchmesser angewandt. Dieser Faden wurde bei den Versuchen verschiedenartig ausgezogen mittelst Gewichte an einem seiner Enden, welches über eine Rolle ging; das andere Ende wurde in der Hand gehalten, um so den Faden in einer vollkom-

1) Kirchhoff. Ueber das Verhältniſs der Quercontraction zur Längendilatation bei Stäben von federhartem Stahl. (Pogg. Ann. Bd. CVIII, S. 396).

men horizontalen Richtung auszuspannen. Um genau die Länge des Kautschuks zu messen, hatte ich auf demselben zwei Punkte mit Dinte gemacht, die genau um drei Viertel der gesammten Länge des Fadens von einander standen. Dieser Abstand bei verschiedenen Versuchen, multiplicirt mit $\frac{4}{3}$ gab die Gesammtlänge des Fadens. Um indeſs diese $\frac{3}{4}$ der Gesammtlänge zu messen, projicirte ich, den Faden vollkommen horizontal und gespannt haltend, diese Länge auf den Boden mittelst zweier leichten Bleifäden und maſs die Projection mit einem gewöhnlichen Bandmaaſs, welches dann jedesmal mit einem genau construirten Meter von Gambey verglichen wurde.

Nachdem so die Länge des Fadens bestimmt worden, wurde er mit einer bestimmten Spannung auf eine Eisenplatte gewickelt, deren Ränder rechtwinklich umgebogen waren, um der bedeutenden Spannung des aufgewickelten Kautschukfadens hinreichenden Widerstand zu leisten. Die Ränder, auf welche der Faden gewickelt ward, waren mit zwei 6 bis 7^{mm} dicken Kupferstäbchen versehen. Diese umwickelte Platte konnte, ohne sich zu verziehen, der Spannung des Kautschuks widerstehen, die einige Male mehren Hunderten von Kilogrammen gleich war.

Das so vorbereitete und bei verschiedenen Versuchen verschiedentlich gespannte Kautschuk wurde in Wasser getaucht und darauf mittelst der hydrostatischen Waage leicht und mit der gröſsten Genauigkeit (bis auf Milligramme) auf sein Volum und sein specifisches Gewicht bei verschiedener Spannung untersucht. Um diese Bestimmungen genau zu machen, ist es unerläſslich, alle am eingetauchten Kautschuk haftenden Luftblasen zu entfernen. Damit dieſs vollständig geschehe, wurden die Kautschukfäden mehrmals mit einem groben Pinsel abgefegt und darauf wiederholt in starke Vibration gesetzt; auch wurde nicht eher zur Wägung geschritten, als bis man keine Blasen mehr am Kautschuk haften sah. Mit diesen und anderen bei solchen Untersuchungen nöthigen Vorsichtsmaſsregeln wurden die Wägungen ausgeführt, welche in den beiden folgenden Tafeln enthalten sind.

Tabelle VII.

Spannendes Gewicht	Relatives spec. Gewicht
Sein Gewicht	1,0443
2 Kilogrm.	1,0233
3 »	1,0166
4 »	1,0018
5 »	1,0000

Tabelle VIII.

I. Spannendes Gewicht	II. Länge des Kautschuks	III. Gewicht des verdrängten Wassers	IV. Specifisches Gewicht	V. Relatives Volum	VI. Berechneter Durchmesser	VII. Abnahme der Einheit des Durchmessers	VIII. Gefundene Zunahme der Längeneinheit	IX. Berechnete Zunahme, setzend $3\lambda = \delta$	X. Unterschied	XI. Berechnete Zunahme, setzend $4\gamma - \delta$	XII. Unterschied
K	mm	grm			mm						
0,00	3301,0	99,558	1,28120	1,00000	6,1968						
2,00	5569,3	99,913	1,27665	1,00356	4,7792	0,2287	0,6872	0,6861	—0,0011	0,9148	+0,2276
5,00	9786,7	101,439	1,25744	1,01890	3,6328	0,4138	1,9648	1,2414	—0,7234	1,6552	—0,3096
7,00	13209,3	103,050	1,23779	1,03510	3,1516	0,4914	3,0016	1,4742	—1,5274	1,9656	—1,0360*)

1) Die zur letzten Versuchsreihe gehörigen Daten bieten vielleicht nicht alle wünschenswerthe Bürgschaft dar, weil das Kautschuk unter der ziehenden Belastung von 7 Kilogrm. an einem seiner Enden zerriſs und es deshalb schwer gelang, den übrigen Theil (etwa zwei Meter) absolut mit derselben Zugkraft zu spannen wie die ersten 10 oder 11 Meter.

In der ersten dieser beiden Tabellen sind die Resultate eines Probeversuchs enthalten und nicht die absoluten, sondern nur die relativen Werthe angegeben. In der zweiten dagegen finden sich die Resultate der mit aller Genauigkeit gemachten Versuche und demgemäfs sowohl die absoluten, als relativen Werthe, die aus demselben hervorgehen.

Das specifische Gewicht des Kautschuks wurde mittelst der hydrostatischen Waage bestimmt, indem man es erst in Luft wägte, daraus sein Gewicht in Vacuo berechnete, und nun in filtrirtem Regenwasser bei 10°,5 C. wägte. Die Dichte dieses Wassers, verglichen mit der zur Einheit angenommenen des destillirten Wassers bei 4°,1 war 0,9999, wodurch sie bis auf einen absolut zu vernachlässigenden Fehler auf dieselbe Dichtigkeitseinheit gehalten wurde. Zu bemerken ist, dafs man, wenn man mit Wasser von derselben Dichtigkeit wie das destillirte Wasser von 4°,1 experimentirt, den grofsen Vortheil hat, keine Temperatur-Reduction machen zu müssen sowohl für das Wasser, wie für das Kautschuk, was sehr wichtig ist, weil man nicht weifs, wie das Volum des Kautschuks sich mit der Temperatur ändert, wenn es verschiedentlich ausgezogen ist [1]). Somit wurden alle Data leicht gefunden, welche in den verschiedenen Kolumnen der zweiten der vorstehenden Tabellen angegeben sind.

Aus diesen geht also hervor, dafs das specifische Gewicht des Kautschuks fortwährend mit dem Zuge abnimmt, folglich das Volum desselben entsprechend zunimmt [2]).

Kolumne V enthält die relativen Volume, dabei das Minimum, welches dem Minimum des Zuges entspricht, zur Einheit genommen. Kolumne VI enthält die mittelst der Volume und der Längen berechneten Durchmesser. Kolumne VII giebt die Verringerungen der Durchmesser, dividirt durch den anfänglich Durchmesser $\frac{d-d_1}{d}$, oder die Abnahme der Durchmesser-Einheit, die in vorstehenden Formeln mit γ bezeichnet ist. Kolumne VIII giebt die Zunahme der Längen, dividirt durch die anfängliche Länge,

1) und 2) Siehe den Anhang am Schlusse dieser Abhandlung.

$\frac{l_1 - l}{l}$ oder die Zunahme der Längen-Einheit, die in denselben Formeln mit δ bezeichnet sind. Kolumne IX enthält dieselben Zunahmen berechnet nach Wertheim's Formeln, die $\gamma = \frac{1}{3}\delta$ annehmen und Kol. X die Unterschiede zwischen den gefundenen und berechneten Werthen von δ. In Kolumne XI finden sich die Werthe von δ, berechnet nach der Poisson'schen Formel, welche annimmt $\gamma = \frac{1}{4}\delta$ und endlich enthält XII die Unterschiede zwischen den berechneten und den gefundenen Werthen der Kol. VIII.

Aus der Kolumne X der zweiten obigen Tabelle geht deutlich hervor, dafs der Unterschied zwischen den beobachteten und den nach der Theorie von Wertheim berechneten Werthen von δ sehr klein ist, nur — 0,0011, wodurch derselbe vollständig in die Gränzen der Beobachtungsfehler fällt. Man kann also in diesen Gränzen die Wertheim'sche Formel, welche $\gamma = \frac{1}{3}\delta$ setzt, als richtig betrachten. Der in derselben Kolumne angegebene zweite und dritte Unterschied dagegen beweisen, dafs die gefundene Verlängerung gröfser ist als die nach jener Formel berechneten, so dafs in diesen beiden letzten Fällen (wo die Verlängerungen gröfser als das Doppelte der ursprünglichen Länge waren) die Zusammenziehung γ kleiner ist als $\frac{1}{3}\delta$. Und das hatte auch Wertheim bemerkt. In der That beobachtete er, dafs, wenn das Kautschuk etwa das Doppelte seiner ursprünglichen Länge angenommen hatte, der Werth von δ abnahm und nicht nur kleiner als $\frac{1}{3}\delta$ wurde, sondern gar zu $\frac{1}{4}\delta$, welches der von Poisson gegebene Werth ist. Ich habe daher des Vergleiches halber in Kol. XI den nach der Formel Poisson's berechneten Werth von δ angegeben und in Kol. XII die Unterschiede zwischen diesem berechneten Werthe von δ und dem gefundenen der Kol. VIII. Nun ist der erste dieser Unterschiede positiv und sehr grofs, was sagen will, dafs bei dem ersten Zuge und wenn sich die Länge des Kautschuks noch nicht verdoppelt hat, $\gamma > \frac{1}{4}\delta$, und in der That ist vorhin gefunden, dafs $\gamma = \frac{1}{3}\delta$. Bei den ferneren Zügen

sieht man, daſs diese Unterschiede negativ sind, was sagen will, daſs die Verkürzungen des Durchmessers kleiner sind als $\frac{1}{4}\delta$; und wirklich würde bei dem zweiten Unterschied der Werth von γ zwischen $\frac{1}{4}\delta$ und $\frac{1}{5}\delta$ liegen und beim dritten Unterschied gar kleiner als $\frac{1}{6}\delta$ seyn [1]).

Aus meinen Beobachtungen geht also hervor, daſs die Verringerung der Einheit des Durchmessers, so lange die Länge sich nicht verdoppelt hat, gleich ist $\frac{1}{3}$ der Verlängerung der Längeneinheit, und daſs bei gröſseren Verlängerungen die Abnahme des Durchmessers in einem geringeren Verhältniſs erfolgt als von Poisson angegeben ist. Dieſs kommt darauf zurück, daſs zu Anfang des Ziehens die Volumzunahme des Kautschuks gröſser ist als die, welche sich zeigt, wenn dasselbe seine Länge verdoppelt hat.

Man kann auch hinzufügen, daſs wenn schon die Veränderungen des Durchmessers bei einem und demselben Körper kein festes Verhältniſs zu der Verlängerung einhalten, man umsoweniger bei verschiedenen Körpern ein constantes Verhältniſs zwischen jenen beiden Werthen zu finden erwarten darf, von welchen der von Wertheim und von mir gefundene Werth nur ein approximativer ist.

Aus vorstehenden Betrachtungen ergiebt sich, daſs die groſse Elasticität des Kautschuks oder besser die Eigenschaft sich verlängern zu können vorzüglich von einer leichten Verschiebbarkeit seiner Theilchen abhängt. Aus einer transversalen Lage häufen sich diese in einer longitudinalen an, wodurch es sich bei einem Volumenzuwachs, nicht gröſser als er bei anderen Körpern vorkommt, viel stärker als alle diese verlängert. Das Kautschuk, gleichsam eine teigige Masse, verlängert sich, wenn man es zieht, und natürlicher-

1) Bei diesen Bestimmungen habe ich das Glied $LS\delta\beta$ nicht berücksichtigt, weil es beim Vergleiche der Theorie von Poisson und Wertheim nicht nothwendig war. Es ist daher nöthig zu bemerken, daſs wenn ein solches Glied bei den Metallen, wo die Verlängerungen und Zusammenziehungen der Fäden sehr klein sind, zu vernachlässigen ist, das beim Kautschuk nicht der Fall ist, allemal wenn man das Verhältniſs zwischen β und δ genau bestimmen will, welches daher zu Anfang der Versuche erhalten werden kann, wie wir vorhin angegeben haben.

weise je mehr die Seitentheilchen schon verschoben sind, destoweniger sind sie innerhalb der Elasticitätsgränze geschickt es zu thun, wodurch das Kautschuk einen abnehmenden Elasticitätscoëfficienten haben mufs. Es ist auch leicht vorauszusetzen, dafs diese Verschiebungen der Theilchen im Acte der Verlängerung des Fadens ausgedehnter seyn müssen in einem sehr dicken als in einem dünnen Faden und dafs daher (wenn nicht auch aus anderen Gründen) jene sich weniger ausdehnen müssen als diese. Die Curven 5, 6, 7, (Fig. 7 Taf. II) beziehen sich auf die Tabellen 5 und 6 und entsprechen den mit Fäden von 6 bis 9^{mm} Durchmesser gemachten Versuchen. Die Verlängerungen dieser Fäden waren sehr viel kleiner als die mit dünneren Fäden erhaltenen und ebenso waren ihre Elasticitätscoëfficienten kleiner. Ehe ich schliefse mufs ich jedoch sagen, dafs die von mir gefundenen Werthe keinen absoluten Werth haben, weil auch mit Fäden von derselben Fabrikation und Dicke ziemlich verschiedene Werthe erhalten wurden, wie aus den Tabellen dieser Abhandlung hervorgeht.

Anhang.

In den letzten Nummern des Journales *Les Mondes* (April und Mai 1869) sind zwei interessante Arbeiten über das Kautschuk von Hrn. Pierre Thomas mitgetheilt, von denen ich erst nach dem Drucke meiner Abhandlung Kenntnifs erhielt.

Der Verfasser beweist auf verschiedene Weise, dafs das Kautschuk sich durch Wirkung der Wärme ausdehnt und erwähnt unter anderen eines recht interessanten Versuchs. Er sagt, dafs ein Stück Kautschuk, welches schwerer ist als kaltes Wasser, darin leichter wird und auf demselben schwimmt, wenn man das Wasser erwärmt. Ich habe den Versuch wiederholt und dasselbe Resultat erhalten. Ich mufs daher bemerken, dafs das vulcanisirte Kautschuk oft viel dichter als das Wasser ist, wodurch man das erwähnte Resultat nicht erhält. Dagegen gelingt der Versuch viel besser, wenn man das Kautschuk leichter nimmt als das

Wasser, und es durch Anheftung kleiner Stücke von Eisendraht ein wenig schwerer macht. Dann sieht man leicht, dafs das Kautschuk, welches bei gewöhnlicher Temperatur im Wasser zu Boden sinkt, auf demselben schwimmt, wenn man es seinem Siedpunkt nahe bringt. Dieser Versuch beweist klärlich, dafs das nicht gespannte Kautschuk sich beim Erwärmen mehr ausdehnt als das Wasser. Das angeheftete Eisen hat keinen Einflufs auf das Resultat, weil dessen Ausdehnungscoëfficient viel kleiner ist als der des Wassers. Nach diesen und anderen ähnlichen Versuchen glaube ich daher nicht, dafs man implicite annehmen könne, wie es Pierre thun würde, dafs auch das gespannte Kautschuk sich durch Wärme ausdehnen müsse, statt sich zusammenzuziehen, wie es Joule und Tyndall behaupten würden. Ich glaube vielmehr, dafs dieser Punkt der Aufgabe noch nicht durch die grofsen Anomalien der Eigenschaften des Kautschuks aufgelöst ist und daher einer ferneren experimentellen Untersuchung bedarf.

Die anderen von Hrn. Pierre in den erwähnten Aufsätzen behandelten Aufgaben betreffen die Volumsveränderungen des Kautschuks beim Ausziehen. Der Verf. experimentirte mit Kautschukstücken von 1,25 und 8,0 Grm., verschiedentlich gespannt, und bediente sich der hydrostatischen Waage; er fand das Kautschuk, unter jeglicher Tension, immer von demselben specifischen Gewicht, und zwar, wie er eigends sagt, wenn man es, nach der Erwärmung beim Ausziehen erkalten lasse.

Ich will in dieser Beziehung nicht alle gegentheiligen Versuche anderer bewährter Experimentatoren über das Kautschuk und verschiedene Metalle anführen, sondern nur bemerken, dafs ich mit zwei Kautschukschnüren experimentirte, deren eine etwa 130 Grm. wog, und immer unter Anwendung der hydrostatischen Waage fand, dafs die Dichte des Kautschuks beim Ausziehen abnimmt. Diefs konnte in keiner Weise von einer Erwärmung der Schnur hergeleitet werden, weil die Wägung im Wasser etwa 30 Minuten nach der Ausziehung des Kautschuks bewerk-

stelligt wurde. Und nicht zufrieden mit einer solchen Bestimmung habe ich deren 24 ausgeführt und mit demselben Resultat. Es leidet daher keinen Zweifel, dafs das Kautschuk sein Volum beim Ausziehen vergröfsert. Ueberdiefs sind die in Tabelle VIII angegebenen Werthe so deutlich und übereinstimmend, dafs man sie in keiner Weise irgend welchen Fehlern zuschreiben kann, besonders wenn man bedenkt, dafs die von mir angewandten Waagen mit Leichtigkeit Milligramme angaben. Endlich kann ich auch nicht mit dem Verf. übereinstimmen, wenn er sagt, die Abnahme der Einheit des Querschnitts könne nicht $\frac{1}{3}\delta$ seyn [1]), wie nach Wertheim, weil bei einer dreifachen Verlängerung des Stabes der Querschnitt Null werden müfste [2]), erstens weil Wertheim in seiner Abhandlung sagt [3]), dafs, nicht die Abnahme des Querschnitts, sondern die der Seite des Querschnitts gleich $\frac{1}{3}\delta$ ist, und zweitens weil Wertheim auf S. 57 derselben Abhandlung sagt, dafs diese Abnahme nur bei kleinen Verlängerungen gleich $\frac{1}{3}\delta$ ist. Wenn dagegen das Kautschuk durch das Ausziehen dem Doppelten seiner ursprünglichen Länge nahe kommt, so geschieht die Zusammenziehung der Seite in einem viel kleineren Verhältnifs als $\frac{1}{3}\delta$ und auch $\frac{1}{4}\delta$. Und diese Schlüsse habe ich in der That durch die Versuche vollkommen bestätigt.

1) Kürze halber bezeichne ich hier durch δ die Verlängerung der Längen-Einheit und durch γ die Verkürzung der Seiteneinheit des Querschnitts des ausgezogenen Prismas.

2) Pierre, l. c. S. 578.

3) Wertheim, *Ann. de chim. et de phys. Ser. III*, *Vol.* 23 (1848) *p.* 55.

XV. *Ueber das Erdbeben von Cosenza*, 4. *Oct.* 1870; *von G. vom Rath in Bonn.*

Das Erdbeben, welches im October des vorigen Jahres einen Theil von Calabrien verwüstete, gehörte zu den heftigsten, von welchen diefs vielerschütterte merkwürdige Land jemals betroffen worden ist. Trotzdem ist über dasselbe aus jener Ferne und in Folge der Zeitereignisse nur geringe Kunde zu uns gelangt. Defshalb mag es gestattet seyn, hier über diefs letzte calabrische Erdbeben einige Mittheilungen zu machen, vorzugsweise auf Grund einer jene Katastrophe betreffenden Schrift [1]) des Dr. Dom. Conti zu Cosenza. Mehrere eigene Erkundigungen und Wahrnehmungen an Ort und Stelle konnten die in Conti's Schrift gegebenen Nachrichten bestätigen. Zur Vergleichung mit den Wirkungen dieses jüngsten Erdbebens mögen zum Schlusse einige Bemerkungen über die noch schrecklicheren Verheerungen der Erderschütterungen des Jahres 1854 folgen, über welche der *Canonico Penitenziere* Ferd. Scaglione eine ausführliche Arbeit verfafst hat [2]).

Das Kalkgebirge des Appennins endet mit hohen und steilen Abstürzen, den Schichtenfall gegen Nord gewendet, in der Gegend von Castrovillari und Tarsia, d. h. im Thale des untern Crati-Flusses, etwa 39° 30′ bis 45′ n. Br. Am Fufse der, fast ohne Vorhöhen sich erhebenden, wilden und nackten Kalkberge (*Monte Pollino*, 2233 Mt.) dehnen sich die weiten, jetzt versumpften Ebenen des alten

1) *Memoria e statistica sui terremoti della provincia di Cosenza nell' anno* 1870. *Cosenza* 1871.

2) »*Cenno storico-filosofico sul tremuoto che nella notte del dì* 12 *venendo il* 13 *Febbrajo dell' anno* 1854 *ad un ora meno un quarto scofse orrendamente la Città di Cosenza e varii paesi vicini*«. (*Atti della Reale società economica di Calabria citra.*) *Cosenza* 1855.

Sybaris aus. Die Thermen von Cassano, am Fufse der Kalkabhänge entspringend, stehen wohl in engem Zusammenhange mit der grofsen Spalte, welche in der Tiefe dem plötzlichen Aufsteigen des Gebirgs entspricht. Die südlich liegenden Länder, die drei kalabrischen Provinzen sind mit der Appenninen-Halbinsel nur topographisch, nicht geologisch verbunden. Granit, Gneifs, krystallinische Schiefer, welche dem Appennin ganz fremd sind, setzen die calabrischen Gebirge zusammen. Sie lassen sich in drei Hauptgruppen theilen: 1) *Aspromonte-Monte Alto*, der plateauähnliche Rücken, welcher von der Meerenge von Messina bis zur Landenge zwischen den Golfen von Eufemia und von Squillace reicht; Granit; *Aspromonte* 1974 Met. 2) *Sila*, ein hohes und ausgedehntes Waldgebirge — 8 d. Meil. von Nord nach Süd, 5½ von Ost nach West, — mit grofsen Thalsystemen, überragt von einem Randgebirge; Granit und Gneifs; das Ganze ein von Forschern unbetretenes Gebiet. *La Sila* 1889 Met. 3) *Monte Cocuzzo*, ein von Nord nach Süd streichender Längsrücken zwischen dem Thale des Crati im Osten und dem tyrrhenischen Meere im Westen; Gneifs und krystallinische Schiefer. Der *M. Cocuzzo* (1550 Met.) hängt in der Gegend von Rogliano (2 d. Meil. südlich Cosenza) mit der Sila zusammen; wie sich auch durch geringe Höhen eine Verbindung der Kalkberge des Appennins mit dem M. Cocuzzo herstellt.

Von der südwestlichen Ecke des Golfs von Tarent zieht, zunächst gegen Südwest, dann gegen Süd das breite Thal des Crati (bei seiner Ausmündung 3 d. M. breit, weiter aufwärts sich auf 2 und 1 Meile und weniger verengend), in seiner unteren Hälfte die Sila vom Appennin, in der oberen von der Sila das Cocuzzo-Gebirge trennend. Wo die breite Thalebene endet — in ihrem obern Theile Vallo genannt —, und zahlreiche schluchtähnliche Thäler ausstrahlend nach den beiden genannten Gebirgsmassen hinaufziehen, liegt Cosenza, an der Stelle der alten Cosentia, eine Stadt der Erdbeben; zertrümmert »*da capo a fondo*« am 4. Febr.

1181[1]), arg zerstört 13. Febr. 1854[2]). Der gröfste Theil der Stadt, mit engen unregelmäfsigen Strafsen, thurmartig hohen Häusern, liegt am nördlichen Abhang eines Hügels, welcher die Flüsse Crati und Busento vor ihrem Zusammenflusse trennt. Beide Flüsse, von denen der erstere an der Sila, der letztere am Cocuzzo entspringt, führen, mit Ausnahme der Regenzeit, eine im Vergleiche zu ihren breiten, verwüstenden Kiesbetten nur geringe Wassermassen. Die Stadt wird überragt von dem auf jenem Hügel liegenden Kastell, dessen gewaltige, bis über 3 Met. dicke Mauern den letzten Erdbeben nicht widerstanden. Wie Calabrien überhaupt, so bietet besonders Cosenza und seine Umgebung die gröfsten Gegensätze dar. Die aus Tertiärschichten gebildeten Vorhöhen der Berge sind von gröfster Schönheit und Fruchtbarkeit, in zahlreichen Dörfern bewohnt; darüber emporsteigend der hohe Gebirgsrand mit Kastanien, Eichen, Buchen, Pinien, Tannen bedeckt, erst in der zweiten Hälfte des Mai oder im Juni von Schnee frei. Was hinter der Bergumwallung, welche nur 2 d. Meil. gegen Ost von Cosenza hinzieht, liegt — die Waldesgründe und Felsthäler der Sila — ist fast noch in dem Urzustande, in welchem Dionys von Halikarnafs diefs Land beschreibt. (»Es wachsen daselbst in Menge sehr hohe Tannen und Pinien, mächtige Buchen, Eschen und jegliche Art von Bäumen. Sie werden ernährt durch die Flüsse, welche dort fliefsen, und bilden auf den Bergen mit ihren Kronen zusammenhängende Schatten«). Abwärts von Cosenza durchfliefst der Crati theils buschbedeckte, theils sumpfige Ebenen; die breite Thalfläche ohne Cultur und ohne Bewohner, welche

1) Obige Jahreszahl nach Scaglione; v. Hoff giebt das Jahr 1169 an, und bemerkt, dafs nach anderen Angaben die Katastrophe 1179 oder 1183 stattgefunden habe. Der Tag wird übereinstimmend bemerkt.

2) Gleichfalls in den Februar (4. Mittags) fiel das schreckliche Erdbeben von 1783, bei welchem in wenigen Augenblicken mehr als 30 Tausend menschlicher Wesen einen schrecklichen Tod fanden. Die verheerenden Erschütterungen erstreckten sich nicht bis Cosenza, woselbst man nur den »Rombo« hörte.

sich an beiden Thalseiten auf den Gebirgsabhängen angesiedelt haben. Aus den Sümpfen des Vallo entwickelt sich in den heifsen Monaten die Fieberluft, welche die Stadt in hohem Grade heimsucht. Vom October bis Juni volkreich und thätig, verödet sie im Sommer, indem wer irgend kann, an den Bergabhängen Zuflucht vor dem Fieber sucht.

Das Erschütterungsgebiet des Erdbebens vom 4. October erstreckte sich über die ganze Breite der calabrischen Halbinsel vom ionischen bis zum tyrrhenischen Meere, und zwar im Norden von Scalea (westlich Castrovillari) am tyrrhenischen bis Catanzaro und Squillace nahe dem ionischen Meere im Süden. Die Zone, in welcher das Erdbeben seine gröfste Heftigkeit zeigte, war von Nordost nach Südwest gerichtet, von Rofsano am Busen von Tarent bis Amantea. Die Streichungsrichtung lag demnach schief gegen die Längsrichtung dieses Theils der Halbinsel, und durchschnitt quer die beiden Gebirgsmassen Sila und Cocuzzo. Cosenza lag zu seinem Glück etwas nördlich von der Linie gröfster Verwüstung, welche sich namentlich in Cellara, St. Stefano, Mangone ($1\frac{1}{2}$ bis 2 d. Meil. südöstlich von Cosenza) sowie in Longobucco und Rofsano offenbarte. Je entfernter von dieser Linie gegen Nordwest und gegen Südost, um so weniger verheerend waren im Allgemeinen die Stöfse; auch war ihre Kraft gewaltiger auf dem westlichen Gehänge der Sila in den Dörfern der Umgebung von Cosenza, als auf dem nordöstlichen, in Longobucco. Von der bezeichneten centralen Linie Rofsano - Amantea erstreckten sich die Bebungen beiderseits nicht über 8 d. Meil. hinaus, ohne indefs die bezeichnete Gränze überall zu erreichen. Indefs, wie bei früheren Katastrophen, zeigte sich auch bei dieser jüngsten, dafs die Stärke der Erschütterungen keineswegs allein durch die gröfsere oder geringere Nähe jener centralen Zone bedingt wurde, vielmehr wesentlich auch von lokalen Umständen abhing. In den betroffenen Dörfern litten einige Theile mehr, andere weniger, ja in fast ganz zerstörten Ortschaften blieben einzelne Quartiere oder Häuser fast unversehrt. Jene Nordost Südwest-Linie,

Rossano-Amantea, gewinnt an Interesse, wenn wir sie mit den Zonen gröfster Kraftentwicklung, früherer kalabrischer Erdbeben, vergleichen.

Das Verheerungsgebiet der schrecklichen Katastrophe 1783 erstreckte sich gleichfalls von Nordost, von der Lamato-Ebene (Golf von Eufemia), gegen Südwest, bis Reggio und über den Faro hinaus. Die Erdbeben von 1832, 35 und 36 hatten eine nordsüdliche Ausbreitungssphäre, während diejenige der Erderschütterung vom 13. Febr. 1854 sich von Südost nach Nordwest fast normal zur Linie Rossano-Amantea ausdehnte.

Wenngleich an einen unmittelbaren Zusammenhang der calabrischen Erdbeben mit den meteorologischen Erscheinungen wohl nicht zu denken ist, so mag es dennoch nicht überflüssig und interesselos erscheinen, das Folgende über die Witterungsverhältnisse Cosenzas des J. 1870 vor dem Erdbeben der Schrift von Conti zu entnehmen.

Die Monate Januar und der gröfsere Theil des Februar waren ungewöhnlich kalt, indem das Thermometer bis — 6° R. sank (eine Temperatur, welche seit mehreren Jahrzehnten nicht vorgekommen), und wiederholt Schnee in den Strafsen der Stadt fiel. Gegen Ende des Januars traten statt des bis dahin herschenden Nordwinds, Südost- und Südwestwinde mit Regen ein, so dafs bald die Mandel-, Kirschen- und Pflaumenbäume in Blüthe standen. Am 3. März trat wieder Kälte ein und vernichtete die Blüthen. Dieser Monat und der April waren wieder ungewöhnlich rauh, der Nordwind brachte mehrfach Schneegestöber. Am 17. April, Ostern, beobachtete man in Cosenza — 4° R., was um diese Zeit ganz unerhört war. Mit Erstaunen sah man den Schnee selbst am Küstensaume des tyrrhenischen und jonischen Meeres. In Folge der Kälte verspäteten sich die Feldarbeiten sehr. Der Mai brachte nur wenige schöne Tage, übrigens südliche Winde mit anhaltenden Regen, Stürmen und Gewittern. Mit dem Juni begann noch nicht, wie meist in anderen Jahren, die heifse Zeit. Es stellten sich wieder Nordwinde ein; am 24. fiel Schnee sowohl auf dem

Monte Pollino, als in der Sila. (Am genannten Tage beobachtete man in der Gegend Perciavinella, Sila, rothen Schnee, eine früher dort nie gesehene Erscheinung). Mit Beginn des Juli trat grofse Wärme ein, bis 32° R. Gegen Mitte des Monats ging der Wind nach Norden und die Temperatur wurde erträglicher. Am 3. und 4. August begannen Regen und Wind. Die Temperatur sank so sehr, dafs man den Spätherbst gekommen glaubte. Nur wenige Tage zeigten die dem Monat entsprechende Temperatur. Nach dem 15. wurde die Wärme-Abnahme empfindlich. Wer konnte, blieb eine Woche zu Hause (22. bis 28.) Das Barometer zeigte während zwanzig Tage auf »Trocknes Wetter«. Die Blätter der Bäume wurden vorzeitig gelb, das Land trocknete aus, die Trauben wurden welk, die Oliven und Kastanien verkümmerten. Dieselbe Trockenheit dauerte im September an; am 17. fiel Schnee auf dem Monte Pollino und in der Sila, was seit dem J. 1812 um diese Zeit nicht beobachtet worden seyn soll. Bis 1 Met. tief trocknete das Land aus, und zerrifs in Spalten. Das Wasser begann zu verschwinden, die Felder konnten nicht bestellt werden. Nach dem 28. zeigten sich schwere, unbewegliche Cumuli-Wolken. Am 3. October war der Himmel verschleiert; kleine Streifenwolken erschienen, »welche unter dem Einflufs des Windes sich nicht zu bewegen schienen [?], und von den Landleuten für ein Vorzeichen des Erdbebens gehalten wurden« [wohl erst nach der Katastrophe]. Am Abend war die Luft still, die Sterne leuchtend. Am Morgen des 4. erschien die Sonne trüber als an den vorhergehenden Tagen, die Kälte empfindlicher. Um 4 Uhr Nachm. will man wieder jene unbeweglichen Streifenwolken erblickt haben. Es bedarf hier wohl kaum der Bemerkung, dafs solche sichtbaren Vorzeichen von Erdbeben nicht existiren, vielmehr die betreffenden Angaben ihre psychologische Erklärung in dem Glauben finden, es müfsten so furchtbare Ereignisse schon in ihrer Vorbereitung auf irgend eine Weise bemerkbar seyn. Die geängsteten Bewohner jener unglücklichen Provinzen hoffen immer vergeblich, es müfsten sich ihnen so schreck-

liche Katastrophen vorher offenbaren, sey es in der Wolkengestaltung, im Schein der Sonne, im Flug der Vögel, dem Bellen der Hunde usw.[1]).

Um 5 Uhr 55 Min., als die Landleute im Begriffe waren vom Felde heimzukehren, die Handwerker ihre Beschäftigung auf der Strafse verlassend, in ihre Häuser treten wollten, da plötzlich hörte man einen gewaltigen, anhaltenden vibrirenden Donner (*rombo*), welcher eine gewisse Aehnlichkeit hatte mit dem Rollen eines über die (ebenen) Dächer fahrenden schweren Wagens. Dieser Donner, welchen der Angstschrei Tausender »*il terremoto*« begleitete, rettete Vielen das Leben. Glücklich wer eine Thürnische, einen Bogen, die Strafse erreichen konnte. Unmittelbar nach jenem Don-

1) Viele unterrichtete Männer in den südlichen, von Erdbeben bedrohten Provinzen setzen jetzt grofse Hoffnungen in den Sismographeu auf dem Vesuv-Observatorium, welchen der Scharfsinn Palmieri's ersonnen hat. In der That äufserte dieser verdienstvolle Gelehrte (23. April d. J.), dafs die Bewegungen des Sismographen sich zeigten: theils vór oder während einer Vesuveruption, theils im Zusammenhang mit der Thätigkeit ferner Vulkane, Aetna oder Santorin; theils endlich verkündeten und begleiteten jene Schwankungen des sismischen Instruments Erdbeben in irgend einem Theile Europas, vorzugsweise solche im Becken des Mittelmeers. Als im Laufe des J. 1869 für das Schwanken des Sismographen keine Gleichzeitigkeit mit einer Eruption des Aetna oder Santorin, oder mit einer Erschütterung der Gestade des Mittelmeers, konnte nachgewiesen werden, auch der Vesuv die tiefste Ruhe bewahrte; — ergab es sich doch später, dafs eine der Erschütterungen von Grofsgerau der Zeit nach ungefähr zusammenfiel mit jener Bewegung des Pendels auf dem Sommawalle. Wenn man übrigens erwägt, dafs nach Palmeri's Zusammenstellung während des Jahres 1870 an 131 Tagen sismische Schwankungen beobachtet wurden (*Rendic d. R. Accad. Nap. Gennajo* 1871), dafs die Zahl derjenigen Tage an denen man in Europa irgend eine Reaction des Erdinnern gegen die Oberfläche constatiren konnte, gewifs noch gröfser war, so leuchtet ein, dafs man in dieser Hinsicht leicht verführt sich fühlen kann, gleichzeitige Erscheinungen für wahrhaft zusammengehörige zu halten. Bemerkenswerth ist es gewifs, dafs der Sismograph, während der Vesuv schwieg, am 1., 2., 3. October schwankte, also an den Tagen, welche dem calabrischen Erbeben vorangingen; am 4., dem Tage der Katastrophe, ruhig war, vom 5. bis zum 28. täglich vibrirte, während gleichzeitig an jedem der genannten Tage bei Cosenza die Erde schwankte.

ner folgte ein heftiger Stofs, dann sogleich noch zwei von gleicher Stärke. Die Dauer der Stöfse betrug einige Secunden (die Schätzung von 12, ja bis zu 30 Sek. ist wohl übertrieben), und von gleicher Dauer scheinen die Zwischenräume zwischen den drei Stöfsen gewesen zu seyn. Genaue Angaben über die ersten verheerenden Erschütterungen grofser Erdbeben sind wohl kaum zu erwarten, was sich aus dem Schrecken erklärt, von welchem die Menschen ergriffen werden. Doch wurde ermittelt, dafs während der Pausen die Menschen aus Furcht, die Häuser möchten über ihnen zusammenstürzen, mehrere Zimmer durchlaufen hatten, um die Strafsen oder einen freien Platz zu gewinnen. Viele waren zu den Fenstern hinausgesprungen. Die ersten drei Stöfse waren die heftigsten. Glocken, von unsichtbarer Hand bewegt, schlugen an. Lose auf den Tischen liegende Gegenstände, wie Uhren, Schellen etc., wurden herabgeschleudert; die Tische selbst verrückt, Stühle umgestürzt, Gemälde und Spiegel fielen von den Wänden. Starke Mauern wankten und stürzten ein; zu Celico und Mangone entrannen einige Bewohner durch die Spalten der zerrissenen Mauern; Säulen stürzten um; die drei Werkstücke, aus denen die steinerne Basis eines der grofsen Kandalaber auf dem Präfecturplatze zusammengefügt war, wurden auseinander geschoben, und erschienen zugleich etwas von Süd gegen Ost gedreht. Viele Gesimse und Dächer stürzten herab. Einige Bäume brachen am Boden und fielen gegen Süd. Aus der Sila wurde berichtet, dafs die Wipfel hundertjähriger Bäume gegen einander geschlagen wären, wie von einem heftigen Wirbelwinde betroffen. Ja es sollen dort, wo die Erschütterungen ihr Centrum hatten, in Folge der vertikalen Stöfse die am Wege liegenden Steine sich einen Meter hoch gehoben haben. Die in diesem Theile der Sila liegenden Meierhöfe der Barone Barracco und Cosentini, Gebäude von castellartiger Festigkeit mit Mauern von 2 bis 3 Met. Dicke wurden in wenigen Secunden zertrümmert. Auch wird erzählt, dafs das Vieh, wie von

einem Schlage getroffen, unbeweglich mit gesenktem Haupte dagestanden habe.

Durch jene drei schnell folgende Stöfse wurden in Cosenza mehr als hundert Häuser so beschädigt, dafs ganze Mauern neu aufgeführt werden mufsten, fünfzehn andere waren schief gesunken, so dafs sie niedergelegt werden mufsten. Am meisten wurden die oberen Stockwerke, Dächer, Gesimse betroffen. Eine bemerkenswerthe Erscheinung, welche freilich auch bei früheren Erdbeben beobachtet wurde, war, dafs die Häuser namentlich an ihren freistehenden Ecken beschädigt wurden. Durch Spalten ($\frac{1}{2}$ bis 1 F. breit) waren diese vorspringenden Kanten vom übrigen Bau vollständig abgelöst. Dieselben mufsten abgetragen und neu aufgeführt werden, Die meisten Gebäude erhielten Risse und Spalten, deren Richtung — von oben nach unten — einen oft höchst unregelmäfsigen Verlauf zeigte. Von gröfseren Gebäuden wurden namentlich beschädigt die Kathedrale, der Gerichtspalast, das Gefängnifs, der Palast der Präfectur, die Kaserne usw. Wie im J. 1854 waren auch diefsmal wieder die Erschütterungen am Kastell, welches die Stadt beherrschend auf einer Höhe liegt, besonders heftig. Was damals den Stöfsen widerstanden, wurde jetzt verwüstet, Mauern von 3 bis $3\frac{1}{2}$ Met. Dicke. Die Bewegung begann wellenförmig, wurde dann stofsend (sussultorisch) und endete wie sie begonnen. Unmittelbar nach dem Erdbeben erhob sich von den betroffenen Dörfern und über der Stadt eine dichte Staubwolke, welche langsam fortschreitend gegen das Thal des Crati sich senkte, ein eigenthümlich verhängnifsvoller Anblick für diejenigen, welche von abendlichen Spaziergängen sich zur Stadt zurückwandten. Alle Wohnungen wurden verlassen, die ganze Bevölkerung campirte auf den freien Plätzen, namentlich vor der Präfectur, am oberen Ende der Stadt. Auf diesem grofsen Platze wurden sogleich, obgleich er von zahlreichen Spalten zerrissen war, eine grofse Menge von Baraken gebaut, in denen die Menschen mehrere Wochen wohnten, da die fast täglich sich wiederholenden Stöfse immer noch

ein Verweilen in den Häusern gefahrvoll erscheinen liefs. Als endlich gegen Ende des November und im December in Folge der Winterkälte Krankheiten unter der campirenden Bevölkerung ausbrachen, wurden die Häuser wieder bezogen. Bevor wir uns zu den Verwüstungen der benachbarten, auf der Centralzone liegenden Dörfer wenden, wird es von Interesse seyn, zu erfahren, welches der sismische Zustand der Erde zu Cosenza in den Monaten vor und nach jenen convulsivischen Bewegungen vom 4. October 5 Uhr 55 Min. gewesen.

Es mag in jener Stadt wohl kaum ein Jahr ohne mehrfaches Erbeben der Erde vergehen. Im verflossenen Jahre waren bereits vor dem 4. Oct. an zehn Tagen leichte Erschütterungen bemerkt worden, namentlich am 9. und 18. März, 8. und 25. Mai, 24. und 28. Juni, 9. und 16. Juli, 14. September. Der Bewegung vom 28. Juni ging ein leichtes Getöse vorher. Die verwüstenden Stöfse vom 4. Oct. erfolgten plötzlich, ohne dafs etwa die Erde vorher leise geschwankt hätte. Es bestätigte sich wieder die Erfahrung, dafs nach solchen Erschütterungen, Wochen und Monate vergehen, bevor die Erdrinde wieder zur Ruhe kommt. Die bald hereinbrechende Nacht brachte innerhalb 11 Stunden 42 Stöfse, unter denen 17 heftige mit sussultorischem Charakter. Die mittlere Dauer derselben war 2 bis 3 Secunden. An jedem der noch folgenden Tage des Monats (mit einziger Ausnahme des 31.) wurden Erdstöfse gefühlt, und zwar waren sie am 13. und 16. von grofser Heftigkeit, wenngleich die Bewegung des 4. nicht erreichend. Im November zählte man 6 Erdbeben-freie Tage, den 8. 9. 11. 15. 16. 30. Der November brachte schon zwei Wochen ohne Erschütterungen, 4. bis 10., 21. bis 27. Aufserdem waren ruhige Tage 13. 18. 29. 31. Fast alle Stöfse wurden vom *Rombo* begleitet, und selten hörte man das Getöse ohne eine Bewegung zu spüren. Diese fortdauernden Erschütterungen brachten noch vielen Schaden, besonders in den nächstliegenden Dörfern. Die Spalten und Risse, welche zuerst nur linien-

breit gewesen, öffneten sich und klafften, und die Mauern kamen zu Fall.

Wäre die Linie stärkster Erschütterung, statt etwas südlich, mitten durch Cosenza gegangen, wäre die Katastrophe nicht unmittelbar nach Sonnenuntergang, sondern in tiefer Nacht erfolgt, so würden die Opfer nach Tausenden gezählt werden. Wenden wir uns nun zur Umgebung von Cosenza.

Die westlich, östlich und namentlich die südlich der Stadt sich erhebenden Hügel sind dicht bewohnt; zunächst um dieselbe Hunderte von Häusern und Häusergruppen, die sog. *Casali di Cosenza* [1]); dann in weiterer Ferne (bis 2 d. Meil.) zahlreiche Dörfer und einige kleine Städte, unter ihnen Donnici (Sopra und Sotto), Aprigliano gegen Südost, mehr gegen Süd: Piane Crati, Figline, Cuti, Cellara, St. Stefano, Mangone; endlich Rogliano hoch über dem Thal des Savuto-Flusses, die erste Post jenseits Cosenza. Die meisten der genannten Dörfer lagen in der Zone stärkster Erschütterung und hatten schreckliche Verluste zu beklagen. Leider waren es zum Theil dieselben, welche schon im Jahre 1854 zerstört worden waren. Mangone, zunächst bei Rogliano, wurde fast ganz zerstört; aufrecht blieb nur die Kirche der Madonna dell' Arca, nebst einigen benachbarten Häusern, sowie das Haus der Familie Mauro, 1 Kilom. vom Dorf entfernt. Die Stadt Rogliano in herrlicher, fruchtbarer, dichtbewohnter und kultivirter Gegend blieb unversehrt, wenngleich kaum 2 Kilom. gegen Südwest von Man-

1) Die altehrwürdige Akademie der Wiss. zu Cosenza stellte (Febr. 1862) folgende Preisaufgabe: »eine topographische und historische Schilderung der Casali di Cosenza zu geben, zugleich mit einer national-öconomischen und administrativen Untersuchung der Mittel zur Civilisirung dieser Casali, mit Hülfe welcher Mittel die Ausrottung der Räuberbanden gelingen könnte, welche vorzugsweise dort ihren Sitz haben, und, begünstigt durch die Wälder der nahen Sila, seit den ältesten Zeiten (bald mehr, bald etwas weniger) schwer die Provinz bedrückt haben«. Glücklicherweise wurde die Vertilgung der *comitivi di grassatori* gleichzeitig mit etwas erfolgreicheren Maafsregeln angestrebt, als mit akademischen Preisaufgaben.

gone entfernt. St. Stefano, etwa 2 Kilom. westlich von Mangone, litt schwer; es wurden namentlich die Quartiere St. Maria und Gravata niedergeworfen. Ebenso wurde ein grofser Theil von Cellara umgestürzt, nur einzelne Häuser in der Strafse Rugacoschi wurden verschont, indem sie zwar schwer beschädigt, doch nicht zu Boden gestürzt wurden. Auch in Figline lag die Mehrzahl der Häuser in Trümmern, weniger verheert war nur das Quartier la Riforma, Piane Crati, 1 Kilom. nordöstlich von Figline und 8 Kilom. südöstlich von Cosenza wurde zur Hälfte vernichtet. Doch blieben namentlich verschont einige Theile des Fleckens, welche auch bei fast allen früheren Erdbeben unversehrt geblieben waren. Eine Verschiedenheit des Bodens (tertiäre Schichten), einerseits im zerstörten, andererseits im unversehrten Theil des Orts ist nicht wahrnehmbar. In Aprigliano, 2 Kilom. nordöstlich von Piane beschränkte sich die Zerstörung auf den Stadtheil Guarni mit 80 Häusern und auf einige wenige Häuser des Quartiers Agosto. In Pitrafitta stürzten 7 Häuser zu Boden, viele andere wurden so zerstört, dafs sie unbewohnbar waren. Auch die Dörfer Rovella, Motta, Zumpano (5 Km. nordöstlich von Cosenza) wurden zum grofsen Theil zerstört; es stürzten hier auch solche Häuser zusammen, welche das Erdbeben 1854 verschont hatte. Von hier lassen sich die Zerstörungen des Bebens über Celico und Spezzano grande (12 Km. östlich und nordöstlich von Cosenza) in das Waldgebirge der Sila verfolgen, ein Landstrich, welcher von früheren Erdbeben fast unberührt geblieben war. Wäre diefs Gebiet dicht bewohnt und nicht Wald- und Felseinöde, so würden viele Verluste an Habe und Menschenleben zu beklagen seyn. Auf dem nordöstlichen Gehänge der Sila traf die Erdbewegung den volkreichen Ort Longobucco. Derselbe »liegt in einem engen, tiefen Thale, welches von einem über gewaltige Felsblöcke stürzenden Bache durchströmt wird. Hohe bewaldete Berge ringsum geben dem Orte ein wildes, düsteres Ansehen«[1]. Der Zerstörung verfiel besonders der westliche Theil des ehemaligen Bergorts (silberhaltiger Bleiglanz).

1) *Séjour d'un officier français en Calabre. Paris* 1820.

Auch in Rossano wurden viele Häuser beschädigt, in Gorigliano litt vorzugsweise das Quartier St. Maria und das Schlofs des Barons Campagna Schaden. In Bisignano, auf dem nordwestlichen Abhange der Sila wurde der nordöstliche Theil des Dorfs mit mehr als 40 Häusern verwüstet. In Amantea, wo die Centrallinie das tyrrhenische Meer traf, fanden noch starke Beschädigungen statt, auch einzelne Häuser wurden zu Boden geworfen. In Catanzaro wurde die Erschütterung zwar empfunden, sie verursachte indefs keine Beschädigungen.

Die Zahl der zerstörten Häuser wurde in der ganzen Provinz Calabria citra [1]) auf 1600 berechnet (in Calabrien wohnen gewöhnlich in einem Hause mehrere Familien), doch bemerkte man, dafs unter dieser Zahl sehr viele waren, welche bereits im J. 1854 Beschädigungen erlitten hatten und zum Theil nur äufserlich wieder hergestellt waren. Im Vergleiche zu diesem grofsen materiellen Schaden ist glücklicher Weise die Zahl der Opfer geringer — Dank der Stunde des Unglücks, zu welcher nur wenige Bewohner in ihren Häusern waren. Wäre die Erschütterung in der Nacht eingetreten, so würden viele Tausende in den Betten ihr Grab gefunden haben. Immerhin ist die Zahl der Todten und Verwundeten nicht gering und wurden allein in den Orten St. Stefano, Mangone, Cellara, Figline, Piane Crati, Longobucco 117 Todte und 179 Verwundete gerechnet.

Wie frühere Erdbeben, so hatte auch diefs letzte eine auffallende Wirkung auf die Quellen. Im Allgemeinen brachen sie mit stärkerer Wassermasse hervor, so dafs die Bäche und der Flufs Crati anschwollen. Einige Quellen versiegten indefs vorübergehend. Eine Zunahme um etwa die Hälfte ihrer Wassermasse wurde bemerkt bei den Quellen von Mangone, St. Stefano, im Vallo, von Montalto ($2\frac{1}{2}$ d. Meilen nordwestlich von Cosenza; von S. Piero (auf der Strafse nach Paola); ebenso verhielt sich die Quelle Acquaviva zwischen Castroliberi und Marano-Marchesato (zwischen

1) Gröfse 123,75 geogr. Quadrat-Meilen. Bevölkerung (Mitte der 50er J.) 456 Tausend Seelen.

Casenza und Poala). Alle diese Quellen wurden zugleich trübe, so dafs sie während zweier Tage zum Trinken nicht benutzt werden konnten. Es verstärkten sich auch die Mineralquellen von Guardia Piemontese (gleichfalls unfern Paola) und flossen noch am folgenden Tage stark wie ein Bach. Zu- und Abnahme der Quellen erklären sich leicht durch neugebildete Spalten, welche den Wasseradern theils neue Zuflüsse zuführen und Reservoire öffnen, theils auch einzelne Wasserläufe aus ihrem bisherigen Kanal ablenken können. Dafs solche Spalten in der Tiefe sich bildeten, ist wohl unzweifelhaft, zumal da man viele derselben an der Oberfläche, sowohl in und um Cosenza als auch gegen die Sila hin beobachtete.

Von besonderem Interesse sind die mit dem geschilderten Erdbeben gleichzeitigen Ausbrüche zweier Schlammvulkane, deren Existenz in diesen entlegenen Gegenden bisher uns unbekannt geblieben war. Der eine derselben liegt in der Val del Drago, bei S. Sisto, Bezirk S. Vincenzo an der Strafse Cosenza-Paola, $1\frac{3}{4}$ d. Meilen von der Hauptstadt; der andere in der kleinen Sila, an der sogenannten Torre di Ponte.

Nach Aussage der Landbewohner ereigneten sich in der Val del Drago bereits in manchen früheren Jahren (ihrer Angabe zufolge namentlich im Mai) Schlammausbrüche, denen unterirdische Getöse vorangingen, und welche bis 30 Meter hoch Wasser und Schlamm emporschleuderten. Ein solcher Ausbruch trat nach dem Erdbeben des J. 1854 ein, wenngleich in weit geringerem Maafse als am 4. Oct. 1870. Diese letztere Eruption wurde von heftigstem Rombo begleitet. Es befinden sich dort in der Ebene des Dragoflusses 7 Kegel, von welchen die 4 gröfsten (deren Höhe 2 Met.) am Tage des letzten Erdbebens einen Ausbruch hatten. Die Kegelöffnungen, aus denen Wasser und Schlamm herausgeschleudert wurden, mafsen bis 3 Met. im Durchmesser. Zeuge dieses Schlammauswurfs war der Professor Gius. Salerno von Cosenza, welcher sich an jenem Tage in S. Sisti befand, und von dort aus die Eruption sah,

welche unmittelbar dem Erdbeben folgte. Als er sich am 6. Oct. an Ort und Stelle begab, fand er das Wasser warm und den Auswurf mit gleicher Heftigkeit wie am Abend des 4. Oct. fortdauernd. Mit dem schlammigen Wasser stiegen Gasblasen auf, auch bemerkte Salerno einen Geruch nach Schwefelwasserstoff. (So sind wohl seine Worte zu deuten *odore simile ad un cane morto.*) Hr. De Luca in Neapel berichtete in der Sitz. der Kgl. Akad. d. Wiss. vom 12. Nov. 1870 über die chemischen Eigenschaften und Zusammensetzung der ausgeworfenen thonigen Massen (Siehe Rendiconto). Eine der untersuchten Substanzen besafs bei 100° getrocknet ein spec. Gew. = 2,34. Mit Chlorwasserstoffsäure braust die Masse auf, und es entweicht Kohlensäure und etwas Schwefelwasserstoff. Die Säure löst 26,3 Proc., während 73,7 ungelöst zurückbleibt. Das Gelöste besteht vorzugsweise aus Kalk, Thonerde und Eisen, wenig Magnesia. Das Ungelöste ist vorzugsweise kieselsaure Thonerde. In dem Auswurfsschlamm wurde aufserdem Gyps, Schwefeleisen und eine organische Substanz nachgewiesen (nach de Luca).

Noch ist zu ergänzen, dafs bei S. Sisti ein kleiner Bach salzigen Wassers existirt, und dafs die Gegend von Montalto, Fuscaldo und (wie bereits oben erwähnt) Guardia Piemontese reich an warmen Quellen ist. Die zweite mit dem Erdbeben in Verbindung stehende Schlammeruption ereignete sich bei der Torre del ponte nicht weit von den Ländereien der Bazia di S. Giovanni in Fiore. Das Eruptionsgebiet liegt in einer kleinen Senkung und umfafst 7 bis 8 Kegel von 1½ bis 2 Met. Höhe. Vor dem J. 1868 verrieth in diesem Gebiete Nichts eine pseudovulkanische Thätigkeit. Eine schwarze Humusdecke bildete die Oberfläche bis zu mindestens 3 Met. Tiefe. »Bis zu dieser Tiefe drang man nämlich ein, als man an jener Stelle vor 4 Jahren Briganten vergrub.« Im J. 1868 erhoben sich an der bezeichneten Stelle Schlammkrater, welche thonige Massen von gelber, brauner und weifser Farbe auswarfen. Aus den Schlammmassen bildete sich ein gebänderter Schlammstrom.

Es scheint, dafs diese erste Eruption den heftigen Erschütterungen von Monteleone und Pizzo vom Jahre 1868 entsprach. Ein ähnlicher Ausbruch erfolgte (wie es scheint) gleichzeitig mit dem Erdbeben vom 4. Oct. Doch ist die bezeichnete Stelle niemals von einem unterrichteten Manne besucht worden.

Mehrfach wurde in vorstehender Schilderung die Katastrophe des J. 1854 erwähnt, welche noch ungleich mehr Opfer an Menschenleben forderte und, im Verein mit dem letzten Unglück, es nur allzu klar macht, wie sehr unter dieser furchtbarsten aller, von der Natur verhängten Geifseln jene südlichen Provinzen leiden. Das plötzlich hereinbrechende, Eigenthum und Leben vernichtende Unglück, ja — mehr noch — die stete Bedrohung, mindert den Hang zu steliger Arbeit und zum Sammeln der Früchte der Arbeit.

Das Erdbeben vom 13. Febr. 1854 wurde zwar von Neapel bis zum Faro gefühlt, war aber von verheerender Wirkung nur auf dem Gebiete zwischen Rogliano und Montalto. Beide Orte sind 4¼ d. Meil. in gerader Linie entfernt, SSO — NNW; fast genau in ihrer Mitte liegt Cosenza. Es lag demnach die Verwüstungszone dieser Erschütterung ungefähr rechtwinklig gegen die des J. 1870. Die Zerstörungen überschritten gegen Ost nicht den hohen Rand der Sila, gegen West nicht den Rücken des M. Cocuzzo; sie waren gröfser am Abhang des Cocuzzo, sowie südlich von Cosenza, als östlich dieser Stadt und am Abhang der Sila. »Ihr seht Ruinen (Scaglione, Febr. 1855) von Rogliano bis Montalto, sowohl rechts als links von unserer Stadt, und zwar bemerkt ihr die schrecklichsten Ruinen, Zerreifsungen der Ländereien, Umsturz von Häusern, ja von ganzen Dörfern, Einstürze und Verheerungen von Ebenen und Bergen vorzugsweise südlich und westlich von Cosenza, wo die Ortschaften liegen: S. Ippolito, Torzano, Piane, Donnici, Paterno, Dipignano, Carolei, Mendicino, Cerisano, Castelfranco, Marano, Rende, S. Sisti, Montalto.« Die Erderschütterung, welche Cosenza und 30 Ortschaften innerhalb

der oben bezeichneten Gränzen beschädigte oder zerstörte, erfolgte in der Nacht vom 12. zum 13. Febr. um ¼ vor 1 Uhr ohne ein nennenswerthes Vorzeichen. Die Bewegung war von einem gewaltigen Getöse begleitet (fast vergleichbar einem Büchsengeknatter oder einem starken Hagelschlag auf den Dächern, doch untermischt mit eigenthümlich zischenden Lauten) und so heftig, dafs Personen, welche noch auf waren, zu Boden geworfen, andere, welche ruhten, fortgeschleudert wurden — in einigen Fällen unversehrt, während die Mauern einstürzten. Dieser erste Stofs, dessen Dauer auf 7 bis 8 Secunden angegeben wird, war weitaus der heftigste von allen folgenden, und verursachte allein das grofse Unglück. Bis zum Morgen folgten mehrere leichtere Stöfse. In Cosenza wurden nach dieser Nacht im Laufe des Jahres Erschütterungen an folgenden Tagen bemerkt (für die Zeit vor dem 13. liegt keine Aufzeichnung vor): Febr. 13, 15, 17, 23, 25, 26. März 1, 5, 7, 13, 15, 19, 21, 22, 25, 28, 30, 31. April 4, 5, 6, 7, 10, 11 [1]), 12, 13, 17, 19. Mai 16, 17, 29. Juni 18. August 29. September 9. October 29. November 2. December 9.

In Cosenza wurden fast alle öffentlichen und Privatgebäude theils zerstört, theils schwer beschädigt. Von den Zerstörungen und Verlusten, welche die Stadt erlitt, möge nach Scaglione nur Folgendes hier eine Stelle finden. Das Kastell, welches mit seinen gewaltigen Mauern den Jahrhunderten zu trotzen schien, war zum Theil eingestürzt, zum Theil drohte es den Sturz. Der Berg selbst war durch Spalten zerrissen. Beim Zusammensturz der Mauern und Gewölbe fanden 11 Mann der Besatzung ihren Tod, ferner mehrere Landleute und leider vier blühende Jünglinge, Söhne des Linienofficiers Clemente. Die Mutter, schwer verwundet, überlebte den Verlust ihrer Kinder. — Weniger als die übrigen Stadttheile litten durch den Stofs die Häuserreihen, welche sich längs den Flüssen Crati und Busento hinziehen. Einzelne Gebäude stürzten zwar auch

1) Zwei dumpfe Donnerschläge ohne Beben in Cosenza; heftiger Erdstofs in Monteleone.

hier zusammen, so das Haus Gerbasi, dessen Trümmer 7 Menschen erschlugen und 2 schwer verletzten. Auch die Flur von Cosenza war voll Ruinen; die Casali theils nur noch niedere Steinhaufen, theils geborsten und den Einsturz drohend. Opfer an Todten, Verwundete ohne Zahl, grofser Verlust an Oel und Wein. Ein Landhaus erschlug eine ganze Familie. Wie in der Stadt, so litten auch aufserhalb derselben diejenigen Häuser weniger, welche in der Nähe des Crati liegen.

Von den oben genannten Dörfern wurde am gräulichsten zerstört Donnici ($\frac{3}{4}$ d. Meil. südlich von Cosenza). Nach dem Erdbeben stand kein Haus mehr; man sah nur grofse Haufen von Ziegeln und Schutt. Von den 1496 Einwohnern wurden 202 von den fallenden Steinen erschlagen, viele andere zog man verwundet oder gequetscht unter den Ruinen hervor. Die Leichen wurden verbrannt. In Paterno ($1\frac{1}{4}$ d. Meil. südl. Cos.) blieb kein Haus unbeschädigt. Mehrere Spalten bildeten sich im Boden, und Felsen zerrissen z. B. die Rupe St. Angelo, die R. dei Greci u. a. Das volkreiche Dorf Dipignano ($\frac{3}{4}$ M. südl. Cos.), reich durch seine Kupferarbeiten, erlitt noch gröfsern Schaden; über hundert Häuser wurden der Erde gleichgemacht. Carolei (1 d. Meile südwestl. von Cos.), näher gegen das Cocuzzo-Gebirge, litt schweren Schaden. Aufser den Kirchen stürzten 34 Häuser ein, 13 Personen wurden als Leichen, viele verwundet hervorgezogen. Oberhalb der Pfarrkirche lag ein mächtiger Felsblock (*silice durissima*). Derselbe zerrifs in Folge des Erdstofses und ein Drittel desselben stürzte zertrümmert ins Thal hinab. In Mendicino ($1\frac{1}{4}$ d. Meile südwestl. v. Cos.), am Acheron, auf der Stelle der alten Pandosia liegend (*Liv. VIII*, 24), war der untere Theil des Orts stark, der obere viel weniger beschädigt. Eine eigenthümliche Erscheinung bemerkte man in Folge des Erdstofses zu Cerisano ($1\frac{1}{2}$ d. Meile WSW von Cos.), wo kaum ein Haus unversehrt blieb. Es öffnete sich unfern der Kirche im Boden eine kleine Spalte, aus welcher Was-

ser hervorsprudelte. In der Strafse Coschino, nahe am Bache, drang aus einer im felsigen Boden neu gebildeten Spalte ein leichter Dampf hervor, welcher nach Schwefelwasserstoff roch. Dieser Dampf verschwand, allmälig sich vermindernd, nach mehreren Tagen. In Marano Marchesato (1½ d. Meil. WNW v. Cos.) wurden über 100 hohe Häuser vernichtet, andere so beschädigt, dafs sie unbewohnbar blieben. Die Stadt Rende (1¼ Meil. nordwestl. von Cos.) zählte hundert Todte. Die Kirchen und die meisten Privathäuser stürtzten ganz oder theilweise zusammen. Das Dorf St. Filip ½ d. Meile, westlich von Rende, unmittelbar am Kamme des Mt. Cocuzzo liegend, litt nur wenig. Es bildeten sich hier viele Spalten, namentlich bei der Oertlichkeit Cocchiano; aus einer derselben flofs einen Tag lang schlammiges Wasser. In der Nähe von St. Sisto bot sich eine andere erwähnenswerthe Erscheinung dar. Ein Hügel (genannt la Timpa) löste sich vom Abhange, auf welchem er sich erhob, und bildete einen Bergschlipf, den Bach Rubino aufstauend. In Montalto, welche Stadt oben als die natürliche Gränze des Verheerungsgebiets bezeichnet wurde, erlitt namentlich die grofse Pfarrkirche solche Beschädigungen, dafs sie niedergelegt werden mufste. Im Uebrigen beschränkten sich die verderblichen Wirkungen des Erdbebens auf Risse und Spalten. Wenden wir uns von hier zur südlichen Gränze des Ruinendistrikts. In den Dörfern St. Stefano und Mangone zählte man 62 theils zerstörte, theils den Einsturz drohende Häuser. Die völlige Zerstörung dieser beiden Orte blieb, wie oben berichtet, dem 4. Oct. 1870 vorbehalten. In Bezug auf Rogliano verdient wohl hervorgehoben zu werden, dafs es an der Katastrophe des J. 54 schweren Antheil nahm, während es am 4. Oct. 70 unversehrt blieb.

Offenbar befindet sich das weite vulkanische Gebiet des Mittelmeers jetzt und in der letztvergangenen Zeit in einem Zustande erhöhter Thätigkeit, wie die fortgesetzten oder schnell sich wiederholenden Ausbrüche bei Santorin, des Aetna und Vesuv beweisen. So räthselhaft auch immer die

Ursache und die näheren Bedingungen der calabrischen Erdbeben noch seyn mögen, so läfst sich gleichwohl kaum bezweifeln, dafs die vielen, fast allmonatlichen Erschütterungen, welche seit einer Reihe von Jahren das unglückliche Land heimsuchen oder bedrohen, in Beziehung stehen zu der lebhafteren Entzündung jener vulkanischen Schlünde.

XVI. *Ueber die anomale Dispersion einiger Substanzen*[1]*; von Hrn. J. L. Soret.*

(*Bibl. univ. Mars* 1871, *p.* 280.)

Hr. Christiasen und Hr. Kundt haben neuerlich sehr merkwürdige Versuche gemacht über die anomale Dispersion, welche gewisse Substanzen, wie die Anilinfarben, übermangansaures Kali usw. in concentrirten Lösungen hervorbringen. Ein aus diesen Flüssigkeiten zwischen zwei Glasplatten gebildetes Prisma giebt ein Spectrum, in welchem die Ordnung der Farbe nicht dieselbe ist wie bei den gewöhnlichen Substanzen: Blau und Violett sind weniger abgelenkt als Roth. In dieser Form gemacht, bietet der Versuch einige Schwierigkeit dar, weil diese Flüssigkeiten sehr dunkel gefärbt sind und das Licht daher nur eine sehr dünne Schicht von denselben zu durchdringen vermag; man mufs also das Lichtbündel sehr nahe an der Kante des Prisma durchgehen lassen.

Die Wichtigkeit dieser Thatsache wird keinem Physiker entgangen seyn; ich glaube daher, dafs es einiges Interesse haben werde, eine Folgerung anzugeben, die man durch einen leicht zu wiederholenden Versuch evident machen kann. Sie besteht darin, dafs man das Spectrum umkehrt, indem

1) Es ist diefs die S. 262 dieses Hefts erwähnte Arbeit. P.

man die zu untersuchende Lösung in ein hohles Prisma von etwa 30° bringt, und dieses Prisma in einen Trog von parallelen Glasplatten stellt, welcher mit der Flüssigkeit gefüllt ist, die zum Lösen der Substanz mit anomaler Dispersion dient. Man kann alsdann das umgekehrte Spectrum an einer weniger concentrirten und daher durchsichtigeren Lösung beobachten als wenn man das Prisma in Luft läfst. Ich will einige Beispiele anführen.

Fuchsin. — Man nehme ein Spectroskop, entferne daraus das gewöhnliche Prisma und ersetze es durch ein Hohlprisma, gefüllt mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Fuchsin. Operirt man mit einem intensiven Lichtbündel, das sehr nahe an der Kante des Prisma einfällt, so gelingt es das umgekehrte Spectrum ohne Anwendung des erwähnten Troges zu sehen, d. h. mit dem in der Luft gelassenen Prisma. — Mit einer wenig concentrirten Fuchsinlösung ist das Spectrum normal, d. h. das Roth weniger abgelenkt als das Violett. — Mit einer Lösung von intermediärer Concentration reducirt sich das Spectrum fast auf einen einzigen hellen, roth gefärbten Streifen; in diesem Fall ist die durch das Fuchsin erzeugte umgekehrte Dispersion fast genau compensirt durch die entgegengesetzte Dispersion, welche der als Lösemittel dienende Alkohol hervorbringt; man hat Ablenkung ohne Dispersion.

Versetzen wir nun das mit dieser letzten Lösung gefüllte Prisma in den Trog voll Alkohol, so wird die allgemeine Ablenkung der Strahlen fast vollständig aufgehoben, aber die anomale Dispersion des Fuchsins bleibt: Das Roth ist mehr abgelenkt als das Violett. Es ist nicht mehr nöthig ein so intensives Licht anzuwenden, oder das Licht nahe an der Kante des Prismas einfallen zu lassen.

Als ich die Ablenkungswinkel für diese Lösung mafs, fand ich, wann das Prisma sich in der Luft befand, die Ablenkung des rothen Streifens etwa 11° 30′; war es aber in Alkohol, so war das Violett kaum abgelenkt, das Roth 15′ und das Orangegelb 23′. Mit einer viel weniger concentrirten Fuchsinlösung war die Ablenkung des Violett auch

noch fast unmerklich, die des Roth 6′ und die des Orangegelb 16′.

Mithin haben die Fuchsinlösungen für die violetten Strahlen fast denselben Brechungsindex wie der Alkohol, für die rothen aber einen stärkeren.

Anilinviolett (Parme). — Mit einer wäfsrigen Lösung dieser Substanz und dem in Luft befindlichen Prisma erhielt ich ein normales Spectrum, worin alle Farben sichtbar waren, die Ablenkung des Roth 10° 24′ und die des Violett 10° 43′ betrug. Wurde das Prisma in den mit Wasser gefüllten Trog gebracht, so reducirte sich das Spectrum auf zwei Streifen, einen blauen und einen carminrothen, die einander übergriffen, wenn die Spalte des Spectroskops nicht sehr schmal war. Bei Anwendung von Sonnenlicht unterschied man überdiefs eine Spur von Grün am Ende des Spectrums auf Seite des blauen Streifens. Die Ablenkung des Blaus betrug 1′, die des Roth 4′.

Uebermangansaures Kali. — Gefüllt mit einer Lösung von übermangansaurem Kali gab das in Luft befindliche Prisma ein normales Spectrum, worin das Roth 10° 33′ und das Violett 10° 53 abgelenkt war. In Wasser gebracht gab das Prisma für Violett die Ablenkung 6′, für Roth 9′ und für Gelb 12′.

Aus diesen Zahlen ersieht man, wie der Zusatz von Substanzen anomaler Dispersion das Dispersionsvermögen des Lösemittels verringert, ohne den mittleren Refractionsindex viel zu verändern. Verstärkt man fortgehend die Concentration der Lösung, so wird das Dispersionsvermögen erst Null, dann negativ.

Der Versuch mit dem vom Lösemittel umgebenen Prisma hat für die zuletzt erwähnten Substanzen mehr Interesse als für das Fuchsin; denn Anilinviolett und übermangansaures Kali müssen äufserst concentrirte Lösungen bilden, wenn sie mit dem in Luft befindlichen Prisma das umgekehrte Spectrum geben sollen. Die Beobachtung wird dann weit schwieriger als beim Fuchsin.

XVII. *Ueber chromsaures Chromoxychlorid; von Emil Zettnow.*

Uebergiefst man chlorchromsaures Kali in einer Retorte mit Schwefelsäure von 1,84 specifischem Gewichte, so mischt sich dieselbe mit dem Salze ohne bedeutende Wärmeentwicklung, und beim Erhitzen erhält man neben Chlorchromsäureanhydrid

$$[K^2Cr^2O^6Cl^2+2H^2SO^4=KHSO^4+H^2O+CrO^3+CrO^2Cl^2]$$

alsbald an den Wandungen und im Halse der Retorte dunkelbraune, dickflüssige Tropfen, welche sich mit dem Chlorchromsäureanhydrid nicht mischen und allmählig in die Vorlage gelangen. Je nach ihrem Wassergehalt schwimmt diese Verbindung entweder auf dem Chlorchromsäureanhydrid oder sinkt in ihm unter. Ferner erhält man Chlor und in der Retorte bleibt aufser dem doppeltschwefelsauren Kali und der Chromsäure noch in Wasser lösliches Chromoxydsalz.

Zur Reindarstellung der braunen Verbindung wurden folgende Versuche angestellt.

A) 250,0 chlorchromsaures Kali wurden mit 100 CC. rauchender Schwefelsäure von 1,888 spec. Gewicht übergossen und im Chlorcalciumbade $1\frac{1}{2}$ Stunden lang erhitzt, bis schliefslich das Wasser des Chlorcalciumbades verdampft und festes Chlorcalcium entstanden war. Hierauf wurde eine Retorte über freiem Feuer bei untergelegtem Drahtnetz stärker erhitzt, bis die orangefarbenen Dämpfe des Chlorchromsäureanhydrids und die braune Verbindung nicht mehr überdestillirten. Statt derselben condensirte sich eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit im Retortenhalse, welche aus Wasser und Chromsäure bestand, letztere wahrscheinlich von den Wandungen der Retorte herrührend. Bei noch längerem Erhitzen entwickelte sich unter Schäumen Sauerstoffgas, so dafs ein glimmender Span im Retortenhalse mit heller Flamme brannte.

Das Destillat, aus Chlorchromsäureanhydrid und der braunen Verbindung bestehend, betrug etwa 55,0 und wurde weiter behandelt, wie unten näher beschrieben wird; das schliefslich erhaltene Präparat bekam die Bezeichnung *A* und wog etwa 10,0.

B) 250,0 chlorchromsaures Kali wurden mit 100 CC. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht über freiem Feuer destillirt, wobei nach einer Viertelstunde sich plötzlich unter Schäumen Chlor entwickelte; durch Zusatz von 100 CC. Schwefelsäure hörte diese Entwicklung sogleich auf und es destillirte wieder Chlorchromsäureanhydrid über nebst der braunen Verbindung; bis nach einer halben Stunde die orangefarbenen Dämpfe verschwanden. Der Inhalt der Vorlage wog 35,0 und das aus ihm dargestellte mit *B* bezeichnete Präparat etwa 8,0.

C) Um zu sehen, ob ein Zusatz von Chromchlorid auf die Bildung der braunen Verbindung Einflufs habe, wurden 250,0 chlorchromsaures Kali mit 18,0 fast trocknem, aus Chromoxydhydrat und Salzsäure durch Abdampfen erhaltenem Chromchlorid gemengt und mit 150 CC. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht der Destillation unterworfen. Dieselbe ging sehr ruhig von Statten. Nach 40 Minuten verschwanden die orangefarbenen Dämpfe und die Flüssigkeit schäumte ein wenig; ein Zusatz von 50 CC. Schwefelsäure entwickelte keine rothen Dämpfe mehr. Die Ausbeute betrug etwa 60,0 und das braune mit *C* bezeichnete Präparat wog 15,0.

Um die braune Verbindung von dem Chlorchromsäureanhydrid zu trennen, wurde das letztere von der ersteren möglichst abgegossen und durch Einstellen des Gefäfses in ein Wasserbad und Durchleiten von getrockneter Luft das Chlorchromsäureanhydrid nach Möglichkeit entfernt; dieser Weg erwies sich practischer, als eine Destillation, da bei derselben leicht die am Boden der Retorte befindliche braune Verbindung theilweise zersetzt wird und ein anderer Theil mit dem Chlorchromsäureanhydrid überdestillirt. Die an den Wänden des geräumigen

Gefäfses ausgebreitete schmierige, braune Masse wurde durch Zusatz von etwas Wasser verflüssigt und diese wäfsrige Lösung, welche beim Erhitzen Chlor entwickelt, über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur concentrirt; nachdem die Präparate drei Wochen lang auf diese Weise getrocknet waren, bildeten sie einen dickflüssigen Syrup; läfst man diesen, sehr dünn ausgebreitet, noch ferner 3 bis 4 Wochen über der Schwefelsäure stehen, so erhält man eine schwarzbraune, spröde, amorphe Masse, welche äufserst hygroskopisch ist.

Die Verbindung erwies sich bei specieller Prüfung völlig frei von Kalium, Natrium, Schwefelsäure und den Oxydationsstufen des Stickstoffs; sie liefs nur die Gegenwart von Chromchlorid und Chromsäure erkennen. Beim langsamen Erhitzen im Luftbade bläht sie sich auf, riecht nach Chlor und hinterläfst, bei 160° bis 170° getrocknet, einen schwarzbraunen, sehr spröden Rückstand, welcher in Wasser und Salzsäure sich beim Kochen nur langsam und theilweise löst; schneller mit gelber Farbe und ebenfalls nur theilweise in Natronlauge. Nimmt man das Erhitzen in einer knieförmig gebogenen Röhre vor, so sieht man, wie zuerst Salzsäure, dann Chlor und schliefslich orangefarbene Dämpfe von Chlorchromsäureanhydrid entweichen, welche sich mit dem condensirten Wasser zu Salzsäure und Chromsäure umsetzen: es ist also unmöglich den Wassergehalt der Substanz direct oder durch den Versuch beim Trocknen zu bestimmen. Erhitzt man die Verbindung auf Platinblech zum Glühen, so bleibt dunkles Chromoxyd zurück. Die Verbindung ist also beim Erhitzen für sich nicht, jedoch im Dampfe von Chlorchromsäureanhydrid flüchtig.

Die Analyse der Verbindnng geschah in folgender Weise: Sämmtliche Proben eines Probepräparates wurden gewöhnlich 3 bis 4 hintereinander innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde abgewogen, um sicher zu seyn, dafs keine Aenderung im Wassergehalt die Resultate beeinflusse; es wurde der Gesammtchromgehalt durch Glühen mit Salmiak ermittelt; die Menge der Chromsäure durch Ausfällen mit salpetersaurem Quecksilberoxy-

dul und das Chlor nach Zersetzung des Chromchlorids durch Ammoniak mittelst Titrirung bestimmt.

Präparat *A*.

1) 1,332 in einem Platintiegel abgewogen, mit 4 bis 5 Tropfen Wasser etwas verflüssigt, dann mit soviel Salmiak gemengt, dafs die Flüssigkeit sich nicht bis an die Oberfläche des Salmiaks emporzog, langsam ausgetrocknet, geglüht, mit etwas frischem Salmiak gemengt und bis zur Gewichtsconstanz geglüht, lieferten 0,7185 Chromoxyd = 0,492605 metallisches Chrom = 36,99 Proc. Cr.

2) 1,004, wie bei 1 behandelt, ergaben 0,5455 Chromoxyd = 0,373237 = 37,17 Proc. Cr.

Mittel = 37,08 Proc. Cr.

3) 1,395 wurden zu 200 CC. gelöst.

a) 50 CC. dieser Lösung = 0,34875 Substanz wurden mit etwas überschüssigem Ammoniak versetzt und hierauf so lange erhitzt, bis alles Ammoniak völlig verjagt war; der grüne Niederschlag wurde durch das Erhitzen bräunlich und erwies sich nach dem Abfiltriren und Auswaschen frei von Chlor. Das Filtrat erforderte zum Ausfällen des Chlors 17,9 CC. $\frac{1}{10}$ Silberlösung.

b) 40 CC. der Lösung, ebenso behandelt, gebrauchten 14,5 CC. Silberlösung; oder 50 CC. erfordern hiernach 18,1 CC. Silberlösungen; im Mittel aus *a* und *b* also 18,0CC. = 0,063828 = 18,32 Proc. Cl.

c) 100 CC. = 0,6975 Substanz wurde mit überschüssigem Quecksilberoxydul gefällt, das ziegelrothe chromsaure Quecksilberoxydul abfiltrirt, mit etwas verdünnter Lösung des Quecksilbersalzes gewaschen, getrocknet, geglüht; man erhielt 0,253 Chromoxyd = 0,3329 Chromsäure = 47,72 Proc. CrO^3 = 0,173105 Cr = 24,68 Proc. Cr.

Präparat *B*.

1) 2,3845 Substanz ergaben mit Salmiak geglüht 1,240 Cr^2O^3 = 0,848421 Cr = 35,58 Proc.

2) 1,286 ebenso behandelt, lieferten 0,661 Cr^2O^3 = 0,452263 Cr = 35,17 Proc.

Mittel = 35,37 Proc. Cr.

3) 3,906 wurden zu 500 CC. gelöst.

a) 50 CC. erforderten 19,5 CC. $\frac{1}{10}$ Silberlösung
b) 50 » » 19,7 » » »
100 CC. » 39,2 CC. » ».

0,7812 enthalten also 0,13916 Cl = 17,81 Proc. Cl.

c) 150 CC. = 1,1718 Substanz lieferten durch Fällung mittelst Quecksilberlösung

0,414 Cr^2O^3 = 0,544737 CrO^3 = 46,5 Proc. CrO^3
= 0,28326 Cr = 24,17 Proc. Cr.

Präparat *C*.

1) 1,4185 Substanz mit Salmiak geglüht, ergaben 0,720 Cr^2O^3 = 0,49263 Cr = 34,73 Proc.

2) 1,367 ebenso behandelt, lieferten 0,688 Cr^2O^3 = 0,470737 Cr = 34,44 Proc.

Mittel = 34,58 Proc. Cr.

3) 4,7505 wurden zu 500 CC. gelöst.

a) Es verbrauchten

50 CC. = 27,9 CC. $\frac{1}{10}$ Silberlösung
100 CC. = 55,4 » » »
150 CC. = 83,3 CC. » »

1,42515 enthalten also 0,295715 Cl = 20,75 Proc.

b) 200 CC. = 1,9002 Substanz lieferten durch Ausfällung mit Quecksilberlösung

0,613 Cr^2O^3 = 0,417573 Cr = 21,98 Proc. Cr
= 0,806579 CrO^3 = 42,45 Proc. CrO^3.

c) 100 CC. = 0,950 Substanz, ebenso wie bei *b* behandelt, ergaben

0,307 Cr^2O^3 = 0,21005 Cr = 22,10 Proc. Cr
= 0,40395 CrO^3 = 42,51 CrO^3

Mittel = 42,48 Proc. CrO^3 und 22,04 Cr.

Stellen wir die Resultate übersichtlich zusammen, so ergiebt sich:

	A	B	C
Gesammtchromgehalt	37,08	35,37	34,58
Chlor	18,32	17,81	20,75
Chromsäure	47,72	46,50	42,48.

Ziehen wir die Menge des in der Chromsäure enthaltenen Chroms von dem Gesammtchromgehalt ab, so ergiebt sich als Summe der durch die Analyse gefundenen Gewichtsmengen:

	A	B	C
Chrom	12,40	11,20	12,54
Chlor	18,32	17,81	20,75
Chromsäure	47,72	46,50	42,48
	78,44	75,51	75,77.

Da das Chlor wohl nicht anders, als mit Chrom zu Chromchlorid $Cr Cl^3$ verbunden, angenommen werden kann, so ergiebt sich durch Berechnung, dafs das Chlor nicht in ausreichender Menge vorhanden ist, um alles Chrom zu Chromchlorid zu binden; es bleibt ein Ueberschufs von metallischem Chrom, welcher in der Verbindung offenbar mit Sauerstoff zu Chromoxyd verbunden ist, welches letztere von der Chromsäure in Auflösung gehalten wird. Es erfordern nämlich:

A) 18,32 Chlor nur 8,94 Chrom und bilden 27,26 Chromchlorid, so dafs also 3,46 Chrom übrig bleiben, welche mit 1,60 Sauerstoff 5,06 Chromoxyd bilden.

B) 17,81 Chlor nur 8,7 Chrom und bilden 26,51 Chromchlorid; die übrig bleibenden 2,5 Chrom erfordern 1,15 Sauerstoff, um 3,65 Chromoxyd zu bilden.

C) 20,75 Chlor nur 10,13 Chrom und bilden 30,88 Chromchlorid; die restirenden 2,41 Chrom bilden mit 1,11 Sauerstoff 3,52 Chromoxyd. Nach dieser Berechnungsweise und unter der Annahme, dafs der noch fehlende Rest Wasser sey, ergiebt sich:

	A	B	C
Chromsäure	47,72	46,50	42,48
Chromchlorid	27,26	26,51	30,88
Chromoxyd	5,06	3,65	3,52
	80,04	76,66	76,88
Wasser	19,96	23,34	23,12.

Berechnet man ferner, um die drei Präparate unter gleichen Verhältnissen zu betrachten, die Zusammensetzung auf die wasserfreie Substanz, so erhält man:

	A	*B*	*C*
Chromsäure	59,62	60,66	55,26
Chromchlorid	34,06	34,58	40,16
Chromoxyd	6,32	4,76	4,58

oder

	A	*B*	*C*
Chromsäure	59,62	60,66	55,26
Chrom	16,07	14,60	16,25
Chlor	22,31	23,24	26,98
Sauerstoff	2,00	1,50	1,51

Die Verbindung ist also ein chromsaures Chromoxychlorid von etwas wechselnder Zusammensetzung; falls Wasser für die Constitution der Verbindung nicht nothwendig wäre, würden die Präparate *A* und *B* etwa der Formel $Cr^2 Cl^4 O + 4 CrO^3$ entsprechen, welche

60,42 Chromsäure, 15,71 Chrom
21,45 Chlor und 2,42 Sauerstoff

erfordert; während dem Präparat *C*, welches weniger Chromsäure, dagegen mehr Chlor enthält, etwa die Formel $Cr^{12} Cl^{30} O^3 + 22 CrO^3$ zukommen könnte; dieselbe erfordert:

55,88 Chromsäure, 15,85 Chrom
27,05 Chlor und 1,22 Sauerstoff.

Berlin d. 18. März 1871.

XVIII. *Ueber die Farben dicker (doppelt brechender) Platten; von H. W. Dove.*

(Aus d. Monatsberich. der Akad. Apr. 1871.)

Die Darstellungsweise der von Newton entdeckten und von ihm im 4. Theil des zweiten Buches seiner Optik unter dem Namen *colores laminarum crassarum, pellucentium et politarum* beschriebenen Farben dicker Platten wurde zuerst vom Herzog von Chaulnes (*Mém. de l'Acad. de Paris* 1758 *p.* 130), dann von Pouillet 1816 (*Elémens de physique II p.* 263 3. Aufl.) modificirt, aber erst von Brewster 1817 (*Edinb. Trans.* 12 *p.* 191) auf die einfachste Form zurückgeführt, indem er für den Hohlspiegel zwei ebene Glasplatten genau gleicher Dicke substituirte, wo der Reflex des Lichtes von der Vorder- und Hinterfläche beider den Gangunterschied der interferirenden Strahlen hervorruft. Diese Darstellungsweise ist bei neueren theoretischen optischen Arbeiten mit groſsem Erfolge angewendet worden. Um das störende Uebereinandergreifen der vier Bilder zu vermeiden, fällt das Licht durch eine enge Oeffnung ein.

Es war mir daher auffallend, als ich fand, daſs selbst bei Vermeidung dieser Vorsichtsmaſsregel die Interferenzstreifen in groſser Deutlickeit hervortreten. Der hier vorliegende Apparat zeigt dieſs. Auf der innern Seite des Bodens und des Deckels einer aus zwei auf einander drehbaren Theilen bestehenden cylindrischen Büchse von 44^{mm} Durchmesser und 18^{mm} Höhe sind zwei gegen die Grundfläche gleichgeneigte unbelegte Spiegel gleicher Dicke, also aus derselben Platte geschnitten, befestigt, in einer Entfernung von einander, daſs bei paralleler Stellung die Grundflächen des durch die beiden Spiegel und die Oeffnung im Deckel und Boden gebildeten Rhomboëders 20^{mm} lang und 10^{mm} breit ist. Blickt man durch diese dicht vor das Auge gehaltene Vorrichtung nach dem Himmel, und dreht nun

die beiden Fassungen der Spiegel um einander, so werden die vorher parallelen Spiegel einen allmählig zunehmenden Winkel mit einander bilden. Die bei einem kleinen Winkel hervortretenden breiten Interferenzstreifen, neun auf jeder Seite der weifsen Mitte, lassen sich so weit übersehen, dafs ihre allmählige Krümmung deutlich hervortritt. Beleuchtet man das Spiegelsystem mit einer homogenen gelben im Brennpunkt einer grofsen convexen Beleuchtungslinse aufgestellten Lampe, so zählt man leicht 70 gleichweit von einander abstehende dunkle Interferenzstreifen. Das Schmälerwerden der Streifen tritt bei weiterer Drehung vor dem Verschwinden sehr deutlich hervor.

Da die, bei Anwendung einer hell beleuchteten Spalte auf zwei der vier Bilder sehr lebhaft hervortretenden Interferenzfarben auch bei einer weiten Oeffnung also nicht verschwinden, so erregte diefs in mir die Hoffnung, dafs bei den doppelt brechenden Platten, welche, soviel mir bekannt ist, noch nicht geprüft worden sind, wo man im Allgemeinen mit 8 Bildern zu thun hat, es ebenfalls gelingen werde, sie hervortreten zu sehen. Diefs gelang auch mit Bergkrystallspiegeln, die aus einer der Axe parallelen Platte geschnitten waren; ich habe sie aber bei zwei den Rhomboëderflächen parallelen Kalkspathplatten auf ähnliche Weise durch Theilung einer Platte nicht erhalten. Bei den Bergkrystallplatten zeigten sich die Interferenzstreifen unter verschiedenen Neigungen der Axen gegeneinander, wovon man sich durch Drehung der einen Platte in ihrer Ebene überzeugen kann. Für doppelt brechende Platten ist die Anwendung einer Spalte für das einfallende Licht zweckmäfsig; aber selbst bei einer weiten Oeffnung treten die Interferenzstreifen hervor.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1871. ANNALEN №. 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXLIII.

I. *Ueber die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen;*

von Dr. Carl Marangoni.
Prof. d. Physik am K. Liceo Dante in Florenz.

Erster Theil.

Im Jahre 1865 stellte ich über die Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer anderen viele Untersuchungen an, und veröffentlichte deren Resultate noch in demselben Jahr in einer Brochüre [1]). In diesen »Annalen« fand ich eine Abhandlung Herrn Lüdtge's über denselben Gegenstand [2]), und später in der Zeitschrift »*Les Mondes* [3])« einen Auszug einer Arbeit des Hrn. Mensbrugghe, welcher dieselben Untersuchungen und Theorien, die er schon früher in den »*Mémoires de l'Académie de Bruxelles*« Bd. XXXIV, veröffentlicht hatte, für sich in Anspruch nimmt. Da nun in diesen beiden Arbeiten dieselben Theorien und Thatsachen behandelt werden, welche ich vor einigen Jahren entdeckt habe, so hielt ich es für nöthig einen Auszug jener meiner Untersuchungen, in irgend einer physikalischen Zeitschrift zu veröffentlichen, um dieselbe in gröfsern Kreisen bekannt zu machen, wie auch um meinerseits auf die Priorität der Lüdtge- und Mensbrugghe'schen Arbeiten Anspruch zu machen.

1) *Sull' espansione delle goccie di un liquido galleggiante sulla superficie di altro liquido.* (*Pavia, tip. Fusi. Agosto* 1865).

2) Lüdtge, Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten aufeinander. Diese Ann. Bd. 137, S. 362 ff.

3) Mensbrugghe, *sur la tension superficielle des liquides etc. Les Mondes, T. XXI, p.* 682. 1869. (Ann. Bd. 141, S, 287 und 608).

In diesem ersten Theile habe ich Alles sich auf den Mechanismus des Phänomens Bezügliche gesammelt, d. h. ich habe mich in demselben an die von den beiden obengenannten Autoren befolgte Untersuchung gehalten. Im zweiten Theil behandle ich Alles, was die physische Erscheinung des Phänomens betrifft.

2. Bekanntlich zeigt uns das Phänomen der Ausbreitung der Tropfen folgende zwei Phasen: Ein Tropfen Oel, z. B. auf Wasser gegossen, welches sich in einem reinen Gefäfse befindet, breitet sich aus und bedeckt die ganze Oberfläche des Wassers; später sammelt sich das überflüssige Oel in einer grofsen Anzahl Tröpfchen, welche auf der Oberfläche zerstreut sind. Giefst man nun noch einen Tropfen von demselben Oel auf die Oberfläche, so breitet er sich nicht mehr aus, sondern wird linsenförmig; dasselbe geschieht mit allen Tropfen, welche man nachträglich auf die Oberfläche giefst. Man kann daher annehmen, dafs die Oberfläche des Wassers durch die Oelschicht, die sie bedeckt, gesättigt ist.

Schon die Thatsache allein, dafs sich der erste Tropfen ausbreitet und die folgenden nicht, berechtigt mich, mehrere der frühern Erklärungen dieser Erscheinung als unrichtige zu bezeichnen, ganz besonders aber die früher so berühmte von Fusinieri, welcher der verdünnten Materie eine abstofsende Kraft zuschrieb, die er für fähig ausgab bis ins Unendliche zertheilt zu werden.

3. Aber die Ausbreitung der Tropfen hat gewöhnlich einen so schnellen Verlauf, dafs man in gewöhnlichen Gefäfsen den Fortgang der Erscheinung gar nicht beobachten kann, und nur das Endresultat sieht. Defshalb stellte ich meine Versuche in einem mächtigen Wasserbehälter (dem grofsen Bassin der Tuilerien in Paris) an, der einen Durchmesser von ungefähr 70 Meter hat.

Ich warf einen mit Oel getränkten Badeschwamm ins Bassin und bemerkte, dafs sich um denselben eine kreisförmigen Linie bildete, welche der Rand des sich ausbreitenden Oeles war.

Dieser Rand erweiterte sich mit grofser Schnelligkeit,

und zeigte sich als eine sehr scharfe Linie, jedoch konnte ich das Oel innerhalb desselben nicht unterscheiden.

Eine sehr wichtige Thatsache ist der Umstand, dafs man diesen flüssigen Rand in den Versuchen, welche im Laboratorium angestellt werden, wegen der grofsen Schnelligkeit, womit sich derselbe ausbreitet, nicht bemerkt, und ich glaube, dafs gerade dieser Umstand die wahre Erklärung der Erscheinung so lange verzögert hat.

4. Nach dieser Untersuchung nahm ich mit Gewifsheit an, dafs die Ursache der Ausbreitung folgende seyn müsse: nehmen wir die Oberfläche einer Flüssigkeit, welche mit einer starken Oberflächenspannung versehen ist, das Wasser, und giefsen auf dasselbe einen Tropfen einer mit weniger Spannung versehenen Flüssigkeit, das Oel, so haben wir als Folge, dafs die Oberflächenspannung des Wassers auf der Oberfläche der gegenseitigen Berührung mit dem Oel, theilweise vermindert worden ist. Wenn also die Summe der Spannung beider Flächen, der obern und untern, des Oeltropfens geringer ist als die freie Oberfläche des Wassers, so mufs diefs den Rand des Tropfens mit sich ziehen und fortfahren denselben zu erweitern. Wenn dagegen jene Summe gröfser ist als die Flüssigkeitsspannung, so bleibt der Tropfen unbeweglich und linsenförmig.

Die Verrichtung der Oberflächenspannung des Wassers, welche die Erscheinung hervorruft, wird durch folgende Untersuchungen erwiesen:

5. Ich bedeckte eine grofse Fläche des grofsen Wasserbehälters mit Staub, und, nachdem ich einen Tropfen darauf geschüttet hatte, sah ich alle Staubtheilchen sich im Kreise in der Richtung der Ausbreitung bewegen, und zwar nicht nur in der nächsten Nähe des Tropfens, sondern auch mehrere Decimeter von demselben entfernt, und wo noch keine Spur von Oel war. Diese Bewegung konnte nicht durch einen Impuls des Tropfens verursacht worden seyn, sondern sie war natürlicherweise die Folge der Oberflächenspannung des Wassers, welche eine grofse Ausdehnung um den Tropfen hatte. Die Schnelligkeit, mit der sich der

Rand ausbreitete, betrug ungefähr zwei Meter in der Secunde, aber dieselbe ist viel gröfser, wenn die Oberfläche des Wassers ganz rein ist.

Der Rand breitete sich indessen fortwährend aus und bedeckte das ganze Bassin mit einer sehr dünnen Oelschicht.

6. Ich wollte die Versuche darauf zu Hause wiederholen, um die Phasen näher betrachten zu können, und ein günstiger Umstand liefs mich ein Mittel entdecken, wodurch die Ausbreitung so sehr verlangsamt wird, dafs man derselben ganz leicht und auch auf einer kleinen Oberfläche folgen kann.

Ich nahm eine einen halber Meter breite Glasplatte, gab ihr eine waagrechte Stellung und gofs eine Schicht Wasser darauf, welche einen Durchmesser von 3^{mm} erreichen konnte, ohne von der Platte herabzufliefsen. Auch hier streute ich Staub (z. B. von Schwefelblumen) auf das Wasser, und nachdem ich einen Tropfen Oel in den Mittelpunkt gegossen hatte, sah ich, wie sich dieser mit seinem ganz sichtbaren flüssigen Rande ausbreitete, und zu gleicher Zeit sah ich, wie sich der Staub auf dem Wasser, welches sich bewegte, von dem Tropfen auf eine Distanz von 2 Decimeter, d. h. fast am Rande der Platte, entfernte.

Die so aufserordentlich langsamere Ausbreitung des Tropfens auf einer dünnen Wasserschicht, ist ebenfalls ein Beweis, dafs die Ausbreitung von der Zusammenziehung der Flüssigkeitsoberfläche, auf die der Tropfen gegossen wird, abhängt, da in diesem Falle die Oberfläche des Wassers, wegen der Reibung auf der Glasplatte, im Rinnen sehr verlangsamt wird.

7. Ich machte auch den Versuch, die Tropfen auf einer kaum mit einer dünnen Schicht Flüssigkeit angefeuchteten Glasplatte auszubreiten, und zwar um zu beweisen, dafs die Ausbreitung in jeder Richtung gleichförmig stattfindet, also auch wenn die Glasplatte senkrecht gehalten wird, was eine jede Theilnahme der Schwerkraft bei der Erscheinung ausschliefst. Lüdtge bediente sich bei seinen Experimenten

besonders der mit einer sehr dünnen Flüssigkeitsschicht angefeuchteten Glasplatten, und diefs ist gewifs die beste Art um die gegenseitige Ausbreitung verschiedener Flüssigkeiten zu bestimmen; aber für meinen Zweck zog ich die schon genannte Methode, eine 3^{mm} dicke Schicht auf eine Glasplatte zu giefsen, vor, und bediente mich auch der freien auf einem mit Leinewand überzogenen Rahmen sich befindenden Flüssigkeitslamellen.

8. Wenn das Experiment auf einer, mit einer Schicht von 3^{mm} Wasser bedeckten Glasplatte geschieht, erfolgt die Ausbreitung um so rascher, je gröfser die darauf gegossenen Oeltropfen sind (es versteht sich von selbst, dafs das Wasser erneuet und die Glasplatte bei jedem neuen Experimente vollständig gereinigt werden mufs). Wenn man sehr grofse Tropfen anwendet, ist die Ausbreitung so heftig, dafs sich bei der ersten Berührung die ganze Wasserschicht zurückzieht, so dafs das Oel vom Wasser abgesondert auf der Glasplatte sitzen bleibt. Diese Thatsache giebt uns ebenfalls einen augenscheinlichen Beweis von der Verrichtung der Oberflächenspannung des Wassers.

9. Aber der Hauptbeweis meiner Theorie ist folgender: alle mit weniger Cohäsionskraft versehenen Flüssigkeiten breiten sich auf der Oberfläche der mit mehr Cohäsionskraft ausgestatteten Flüssigkeiten aus, während diese letztern auf der Oberfläche der erstern immer die Tropfenform beibehalten. So breiten sich alle Flüssigkeiten auf dem Wasser aus, da diefs (mit Ausnahme des Quecksilbers) die mit der stärksten Cohäsionskraft versehene Flüssigkeit ist; dagegen habe ich keine Flüssigkeit gefunden, welche sich auf dem Schwefeläther, der am wenigsten Cohäsionskraft besitzt, ausgebreitet hätte.

Ich theilte darauf die von mir untersuchten Flüssigkeiten in eine Rangordnung, indem ich bei der mit der schwächsten Cohäsionskraft versehenen anfing. Um ziemlich annähernde Zahlen der gegenseitigen Cohäsion zu geben, mafs ich die Höhe, zu der sich die Flüssigkeiten in einem Capillarrohr von 1^{mm} Durchmesser erhoben, worauf ich diese Höhen mit

der Dichtigkeit der betreffenden Flüssigkeiten multiplicirte. So erhielt ich das Gewicht der einzelnen flüssigen Colonnen, welche die Gewalt des Meniskus oder die Spannung der freien Oberfläche darstellten.

Diese Zahlen sind den von Quincke, in seinen interessanten Untersuchungen, Capillarconstanten genannten Gröfsen proportional [1]). Die von mir gefundenen Zahlen stehen mit denen von Mensbrugghe und Lüdtge gefundenen im Verhältnifs, und es genügt, sie mit 0,4 zu multipliziren, um sie mit einander zu vergleichen.

In nachstehender Tabelle sind die Flüssigkeiten, nach der respectiven Capillarconstante, verzeichnet, und ich habe die von mir gefundenen Zahlen mit denen der beiden obgenannten Autoren verglichen.

Capillarconstanten.

	Marangoni $h \times 0{,}4$	Mensbrugghe	Lüdtge
Schwefeläther	1,8	1,88	1,89
Alkohol	2,6	2, 5	2, 5
Seifenwasser [2])	2,8	2,83	2, 8
Citronenöl	3,0	—	—
Schwefelkohlenstoff	3,3	3,57	3,31
Olivenöl	3,6	3,42	—
Wasser	8,4	7, 3	7,58

Die Zähler aller dieser Flüssigkeiten stimmen so ziemlich überein, jedoch mit Ausnahme des Wassers, und vielleicht deshalb, weil ich, da zu allen meinen Versuchen sehr viel Wasser verbraucht wurde, nicht destillirtes, sondern Seinewasser nahm.

Es ist zu bemerken, dafs jede in dieser Tabelle verzeichnete Flüssigkeit sich auf der nachfolgenden ausbreitet und

1) Quincke, *Nuovo Cimento.* 1869 bis 70. (Ann. Bd. 139, S. 1.)

2) Es ist ein zu erwähnender Umstand, dafs diese Seifenflüssigkeit im Capillarrohr dieselbe Höhe, also auch dieselbe Oberflächenspannung zeigt, gleichviel ob in derselben eine grofse oder auch eine nur sehr kleine Menge Seife enthalten ist.

nie auf der vorangehenden, auf der sie in Linsenform sitzen bleibt.

10. Die No. 2 angeführte Thatsache ist merkwürdig, da sie uns sowohl ein Beispiel der Ausbreitung, als auch der Zusammenziehung der Tropfen giebt.

Ich dachte, dafs in diesem Falle die ganze dünne Oelschicht, welche das Wasser bedeckt, die Verringerung der Oberflächenspannung nach sich ziehe, und zwar in so hohem Grade, dafs dieselbe noch geringer werde als die eigentliche Spannung des Oels. Um mich dessen zu vergewissern, mafs ich die Höhe der, sowohl mit unbedeckter als auch mit einer mehr oder weniger dicken Oelschicht bedeckten Oberfläche des Wassers in einem Capillarrohr von 1^{mm} Durchmesser; die hier verzeichneten Zahlen bestätigten meine Voraussetzungen.

Wasser mit unbedeckter Oberfläche	21^{mm}	Höhe
» mit einer sehr dünnen Oelschicht bedeckt	13 »	»
» mit einer dickern Oelschicht bedeckt (die Dicke des Oels ist abgerechnet)	15 »	»

Man kann also mit Sicherheit annehmen, dafs wenn eine Flüssigkeit *B* sich auf einer Flüssigkeit *A* ausgebreitet hat, erstere die Oberflächenspannung der Flüssigkeit *A* verringert, und zwar so, dafs *B*, welches eine geringere Oberflächenspannung hatte, nun eine gröfsere hat als *A*.

11. Von der in No. 9 angegebenen Regel scheint das Quecksilber eine Ausnahme zu machen, denn da es 6 bis 7 mal mehr Cohäsion besitzt als das Wasser, so sollte man glauben, dafs sich alle Flüssigkeiten auf demselben ausbreiten würden. Doch ist diefs nicht der Fall, da sich weder das Wasser, noch das Oel, noch der Schwefelkohlenstoff, ja nicht einmal das Seifenwasser darauf im Geringsten ausbreitet. Nur Alkohol und Aether breiten sich darauf aus, jedoch geschieht auch diefs so langsam und unregelmäfsig, dafs die Erscheinung ein ganz anderes Aussehen hat, als die Ausbreitung auf den anderen Flüssigkeiten.

Der Grund dieser Ausnahme ist folgender: die Adhäsion des Wassers, des Oels usw. zum Quecksilber (wie überhaupt zu allen Metallen) ist nur eine geringe. Diese geringe Adhäsion hat nun zur Folge, die Oberflächenspannung des Quecksilbers in nur sehr schwachem Grade zu vermindern, und dann ist die Summe beider Oberflächenspannungen der Tropfen gröſser als die freie Oberflächenspannung des Quecksilbers, so daſs die Tropfen sich nicht ausbreiten.

12. Was die auſserordentliche Langsamkeit, womit sich Alkohol und Aether auf Quecksilber ausbreiten, anbelangt, glaubte ich dieſs durch die Thatsache zu rechtfertigen, daſs die Oberfläche des Quecksilbers jeder Verrückung einen sehr groſsen Widerstand leistet, und dieſs brachte mich zu der Meinung, daſs das Quecksilber eine sehr klebrige Flüssigkeit sey. Aber nach den schönen Untersuchungen Plateau's[1]) über die Klebrigkeit der Flüssigkeiten muſs ich das klebrige Wesen des Quecksilbers auf dessen Oberfläche beschränken.

13. Wenn ein Tropfen einer Flüssigkeit *B* auf die weniger cohärente Oberfläche einer Flüssigkeit *A* gegossen wird, so breitet sich der Tropfen *B* nicht aus, und kann folgende drei charakteristische Formen annehmen. Wenn die Oberflächenspannung der obern Calotte des Tropfens gröſser ist als die der untern Calotte[2]), so trachtet der Tropfen sich ganz mit der Flüssigkeit *A* zu bedecken und daher unterzusinken; aber der Drang der Flüssigkeit *A* nach oben läſst den Tropfen nicht ganz sinken, so daſs dieser ein wenig hervorsteht und eine kleine Calotte seiner freien Oberfläche hat.

Wenn dagegen die Spannung der obern Calotte des Tropfens kleiner ist als die der untern Calotte, so trachtet der Tropfen sich vollständig von der Flüssigkeit *A* zu befreien; aber das Gewicht des Tropfens *B* wird ihn theilweise in die Flüssigkeit *A* versenken, und folglich wird er

1) Plateau. *Ann. de chim. et de phys. t.* 17 *p.* 260 bis 276. 1869. (Ann. Bd. 141, S. 44.)

2) Als untere Calotte bezeichne ich die Berührungsschicht beider Flüssigkeiten.

an seinem untern Theile eine kleine Calotte der Flüssigkeit *A* bekommen, auf die er sich stützt, und wird in Form einer kleinen Kugel aus der Oberfläche der Flüssigkeit hervorragen.

Wenn schliefslich die Oberflächenspannung der beiden Calotten des Tropfens gleich ist, werde der Tropfen die Linsenform annehmen, gerade wie der Oeltropfen auf der Oberfläche des Wassers, auf das man schon früher einen Tropfen Oel gegossen hat.

14. Um zu erfahren, bis zu welchem Punkte die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten bei gegenseitiger Berührung der Oberflächen vermindert werde, stellte ich auf freischwebenden Flüssigkeitslamellen folgende Versuche an:

Ich nahm einen aus metallischem Draht verfertigten Rahmen, tauchte ihn in eine Seifenlösung und zog ihn mit einer Seifenwasserlamelle bedeckt wieder heraus. Ich versuchte diese Lamelle mit einem Wasserstrahl zu durchdrängen, und das Wasser kam unten heraus, ohne die Lamelle zu verletzen. Dasselbe geschieht, wenn man anstatt eines Wasserstrahls Oel, Schwefelkohlenstoff, Citronenöl oder Seifenwasser nimmt.

Diefs beweist, dafs alle genannten Flüssigkeiten Adhäsion für das Seifenwasser haben, und zwar eine noch gröfsere, als die Cohäsion der Lamelle selbst; sonst würde die Lamelle, da sie vom Strahl durchbrochen wurde, vernichtet worden seyn. Uebrigens haben die Flüssigkeiten, welche durch die Seifenlösung dringen, ohne die Lamelle zu zerstören, alle mehr oder wenigstens so viel Cohäsion wie die Lamelle selbst.

15. Im entgegengesetzten Falle, d. h. wenn der Strahl, der durch die Lamelle dringt, einer Flüssigkeit angehört, die weniger Cohäsion hat, als die der Lamelle, so kann diese nicht mehr bestehen, sondern zerplatzt bei der ersten Berührung einer solchen Flüssigkeit.

Ebenso zerplatzt die Seifenwasserlamelle augenblicklich, wenn sie mit einem Tropfen Alkohol oder Aether in Berührung kommt. Dieses Resultat ist nur dem Anscheine

nach von dem von Lüdtge gefundenen verschieden. Er hat Oellamellen gemacht und nachdem er einen Tropfen Seifenwasser (welches weniger Cohäsion besitzt als das Oel) darauf gegossen, festgestellt, dafs dieser Tropfen sich ausbreitet, indem er die Stelle des Oels einnimmt, und dafs am Ende eine reine Seifenwasserlamelle auf dem Rahmen zurückbleibt. Was den Alkohol und Aether anlangt, darf man annehmen, dafs im Anfange dieselbe Erscheinung stattfinde, dafs aber später, da weder der Alkohol, noch der Aether die Fähigkeiten haben, Lamellen zu bilden, zerfallen und dadurch das ganze System zerstören.

16. Die Beobachtungen über die Strahlen, welche durch die Lamelle dringen, beweisen also die starke Adhäsion, welche zwischen zwei Flüssigkeiten besteht: jetzt müssen wir untersuchen, bis zu welchem Punkte diese Adhäsion die Oberflächenspannung der sich gegenseitig berührenden Oberflächen verändere.

Zu diesem Zwecke stellte ich folgenden Versuch an: Ich nahm ein Capillarrohr und gab in dasselbe zwei Colonnen von zwei verschiedenen Flüssigkeiten, so dafs die eine die Oberfläche der andern berührte. Der den beiden Flüssigkeiten gemeinschaftliche Meniskus mufste das Maafs der Oberflächenspannung der gegenseitigen Berührung der Oberfläche geben. Nehmen wir an, in das Capillarrohr sey eine Wasser- und eine Schwefelkohlenstoffsäule gegeben, und halten wir das Rohr waagerecht, so werden wir folgende zwei Thatsachen betrachten können: 1) Die ganze flüssige Säule bewegt sich mit grofser Schnelligkeit von der Extremität, welche den Schwefelstoff enthält, gegen das Wasser, und um sie zu beruhigen, mufs man das Rohr sehr stark neigen, indem man die Extremität, welche das Wasser enthält, aufrichtet. 2) Die Berührungsschicht beider Flüssigkeiten ist meniskusartig geformt und hat ihre Höhlung gegen den Schwefelkohlenstoff gerichtet. Durch diese Einrichtung haben wir den Meniskus des Wassers, welcher die flüssige Säule des Schwefelkohlenstoffs gegen das Wasser zu ziehen trachtet, und anderseits den Menis-

kus des Schwefelkohlenstoffs und den der Trennungsoberfläche der zwei Flüssigkeiten, die, da sie beide mit ihrer Höhlung gegen die dem Rohr entgegengesetzte Extremität gerichtet sind, die Anziehung des Meniskus des Wassers zu verhindern suchen. Nennen wir

a die Spannung des Meniskus des Wassers
b die Spannung des Meniskus des Schwefelkohlenstoffs
c die Spannung des den beiden Flüssigkeiten gemeinschaftlichen Meniskus,

so wird die resultirende Gewalt, die die flüssige Säule in Bewegung setzt, folgende Differenz seyn

$$a - (b + c)$$

und da sich die Säule gegen *a* bewegt, so haben wir

$$a > b + c$$

und folglich

$$c < a - b,$$

das heifst, die Spannung des beiden Flüssigkeiten gemeinschaftlichen Meniskus ist kleiner als der Unterschied der Spannung der beiden Flüssigkeiten, wenn dieselben einzeln genommen werden.

Diefs Ergebnifs genügt schon allein zur Erklärung der Ausbreitung, denn wenn $b + c$ kleiner ist als *a*, mufs *a* die Flüssigkeit des Tropfens nach sich ziehen und denselben ausbreiten. Und hier erinnere ich wieder an die in Nummer 10 erwähnte Thatsache, dafs die allergeringste Oelschicht auf dem Wasser dessen Oberflächenspannung so sehr schwächt, dafs diese noch geringer als die des Oels wird, eine Thatsache, die die soeben angeführte noch mehr bekräftigt. Ja das Ergebnifs der Oelschicht wird vielleicht so weit führen, festzustellen, wie weit die Molecularthätigkeit empfindbar sey, da man die Dicke der Oelschicht, welche das Wasser bedeckt, messen kann.

17. Wir können also alles die Ausbreitung und Zusammenziehung der Tropfen Betreffende in folgenden Gesetzen zusammenfassen:

1) Eine jede Flüssigkeit hat eine eigene Oberflächenspannung, welche sich bei der Erscheinung der Tropfenausbreitung in dynamischer Thätigkeit offenbart.

2) Die gemeinschaftliche Oberfläche zweier Flüssigkeiten hat eine geringere Oberflächenspannung als die Differenz der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten selbst (mit Ausnahme des Quecksilbers).

3) Und wenn man deshalb die Tropfen einer mit weniger Cohäsion versehenen Flüssigkeit auf eine mit mehr Cohäsion versehene schüttet, wird dieser sich ausbreiten müssen; im entgegengesetzten Falle bleibt der Tropfen unbeweglich und in Linsenform sitzen. Wenn man daher die Flüssigkeiten je nach ihrer Oberflächenspannung oder Capillarconstante in eine steigende Rangordnung stellt, wird man sehen, dafs eine jede Flüssigkeit der Rangordnung sich auf allen nächstfolgenden ausbreitet, wogegen sich keine auf der ihr vorangehenden ausbreitet, sondern in Tropfenform darauf sitzen bleibt.

Zweiter Theil.

18. Wir haben nun alle Ergebnisse erörtert, die sich auf den mechanischen Theil der Erscheinung beziehen, mit dem sich auch Mensbrugghe und Lüdtge beschäftigten; es sey mir daher gestattet, jetzt alle andern von mir beobachteten Ergebnisse über die verschiedenen Erscheinungen, welche das Phänomen der Ausbreitung darbietet, in Kürze zusammenzufassen.

Wenn man recht grofse Tropfen Olivenöl auf eine recht weite Wasseroberfläche (wie z. B. auf jene des No. 3 angegebenen Wasserbehälters) schüttet, so ist die Ausbreitung nicht mehr so flüchtig wie in den kleinen Gefäfsen, sondern fortschreitend und sie bietet uns ganz neue und sehr wichtige Erscheinungen dar. Nachfolgend gebe ich eine kurze Beschreibung davon.

19. Der Tropfen breitet sich mit Schnelligkeit aus, und sobald er einen gewissen Durchmesser (der vom Volumen des Tropfens unabhängig ist und mehrere Centimeter grofs wird) erreicht hat, nimmt er einen gewissen Glanz an, wie im Falle der Totalreflexion das Weifs erster Classe

der Newton'schen Farbenringe. Ich werde dies erste Stadium der Ausbreitung »erweiterte Tropfen« nennen.

20. In der Folge entstehen am Rande des »erweiterten Tropfens« glänzend farbige Ringe, welche abwechselnd roth und grün sind und sich sowohl in Zahl als in Breite vermehren; später vermindert sich ihr Durchmesser und endlich verschwinden sie ganz, indem sie in das Centrum des Tropfens übergehen.

21. Dann gewinnt der Rand des Tropfens an Schnelligkeit und verliert die farbigen Ringe. Es entstehen nun zwei verschiedene Bilder, das centrale mit den farbigen Ringen, welches ich den »regenbogenfarbigen Fleck« nenne, und das zwischen diesem Fleck und dem Rande des Tropfens befindliche farblose Bild, welches ich daher »farblosen Schleier« nenne.

22. Von dem Augenblicke an, in dem sich die beiden Felder getrennt haben, fährt der regenbogenfarbige Fleck fort sich zu vergröſsern, jedoch geschieht dieſs sehr langsam. Jetzt können die Farben der Ringe in zwei Rangordnungen getheilt werden: die erste, welche vom Centrum ausgehend, aus abwechselnd rothen und grünen Ringen von einer überraschenden Reinheit und Lebhaftigkeit besteht, ohne von andern Farben unterbrochen zu werden; die zweite, welche gleich nach dem äuſsersten Grün der ersten Rangordnung beginnt, aus farbigen Ringen besteht und in folgender Ordnung von innen nach auſsen fortschreitet: blau, roth, rothgelb, lichtblau, kaffeebraun, goldgelb, silberweiſs und endlich eine strahlige und sehr wenig bemerkbare blaue Schattirung. Ich nenne diese letzte Gränze der Farben die »Franse« des regenbogenfarbigen Flecks.

23. Nach einiger Zeit erreicht der regenbogenfarbige Fleck seine höchste aus einigen Centimetern bestehende Breite, worauf die Farben nach einander verschwinden, und indem dieses Verschwinden den Mittelpunkt erreicht, sieht man gar nichts mehr von dem regenbogenfarbigen Fleck. Der Rand dagegen fährt fort sich zu erweitern.

24. In einer gewissen Entfernung von dem äufseren Ende der Franse bildet sich eine Anzahl kleiner aschfarbener Kreise von einigen Millimetern Durchmesser. Es sind kleine Tröpfchen Oel, welche sich in sehr dünne und kleine Scheiben gesammelt haben. Das Merkwürdige an diesen Scheiben ist, dafs sie in der Mitte ein Loch bekommen, ohne sich je auszubreiten; später werden sie an einer Seite dünner und zerreifsen, und nachdem sie sich in Halbmondform verwandelt haben, verwandeln sie sich wieder in ganz kleine Tröpfchen, und immer kleiner und kleiner werdend, verschwinden sie endlich ganz. Diese merkwürdige und unendliche Menge zeigt sich hauptsächlich gleich nach dem Verschwinden der regenbogenfarbigen Flecke, und dauert blofs einige Secunden.

25. Hiemit hätte ich demnach alle Stadien der Erscheinung erörtert, welche die Ausbreitung eines Oeltropfens auf einer sehr grofsen Oberfläche, die man Normalausbreitung nennen könnte, betrifft. Es ist wichtig zu bemerken, dafs ein Tropfen in dem Augenblicke, wo er die Linsenform verliert, durch drei verschiedene Stadien geht, indem sich seine Dichtheit fortwährend vermindert, und dafs uns ein jedes Stadium merkwürdige Eigenthümlichkeiten darbietet.

Diese drei Stadien sind: 1) Der erweiterte Tropfen (farblos, weifs erster Classe, siehe No. 19). 2) Der regenbogenfarbige Fleck (welchen alle farbigen Ringe der ersten und zweiten Rangordnung bis zur Franse bilden, siehe N. 22). 3) Der farblose Schleier (zwischen der Franse des regenbogenfarbigen Flecks, wenn er da ist, und dem Rand, siehe No. 21).

Betrachten wir nun die Eigenthümlichkeiten eines jeden dieser Stadien des sich ausbreitenden Tropfens.

26. Wenn man nach dem Verschwinden des regenbogenfarbigen Flecks einen Oeltropfen auf den farblosen Schleier giefst, so breitet er sich aus, indem er uns alle schon beschriebenen Erscheinungen der Normalausbreitung zeigt; jedoch geht das Phänomen langsam vor sich (diefs

geschieht so lange, als in dem Behälter genügende freie Oberfläche ist, um die fortschreitende Ausbreitung des ersten Tropfens zu erlauben).

27. Wenn man einen Oeltropfen auf die Oberfläche eines andern giefst, der sich im Stadium des erweiterten Tropfens befindet, so bleibt ersterer in Linsenform und breitet sich nicht aus.

28. Aber nach und nach färbt sich der erweiterte Tropfen mit Ringen am Rand, und wenn diese Ringe mit ihrer Centralbewegung den darauf gegossenen linsenförmigen Tropfen berühren, breitet sich dieser aus und verwandelt sich seinerseits in einen erweiterten Tropfen.

29. Aber die farbigen Ringe werden kleiner und, im Mittelpunkt angekommen, verschwinden sie ganz, und wenn der besagte Tropfen, der sich soeben erweitert hat, aufserhalb der Franse des ersten Tropfens, d. h. auf den farblosen Schleier zu stehen kommt, beginnt er an seinem Rande die farbigen Ringe zu zeigen; es bildet sich der regenbogenfarbige Fleck und es zeigen sich alle Erscheinungen der Normalausbreitung.

30. Giefst man einen Oeltropfen unmittelbar auf den regenbogenfarbigen Fleck einer früheren Ausbreitung, so geht er gleich in einen erweiterten Tropfen über, und erhält sich als solcher, so lange er in dem regenbogenfarbigen Fleck bleibt; kaum aber vergeht dieser, so zeigt der erweiterte Tropfen auch sogleich die farbigen Ringe, breitet sich aus und verschwindet endlich, wie wir diefs schon oft gesehen haben.

31. Um das Gesagte kurz zu wiederholen, müssen wir darauf bestehen, dafs das Oel verschiedene Werthe der Oberflächenspannung annimmt, je nachdem es sich im Zustande des linsenförmigen Tropfens, des erweiterten Tropfens, des regenbogenfarbigen Flecks oder des farblosen Schleiers befindet, denn:

Auf dem erweiterten Tropfen bleibt das Oel in Linsenform und breitete sich nicht aus.

Auf dem regenbogenfarbigen Fleck nimmt das Oel die Form des erweiterten Tropfens an;

Auf dem farblosen Schleier endlich (vorausgesetzt, dafs er nicht gesättigt sey, d. h. dafs er sich in anhaltender Ausbreitung befinde), breitet sich das Oel aus, indem es den Hergang aller Stadien sehr langsam durchmacht.

Man kann also folgendes Prinzip aufstellen:

Wenn man Oeltropfen auf einen anderen sich in den verschiedenen Stadien der Ausbreitung befindlichen Oeltropfen giefst, so werden die neuen Tropfen in ihrer Entwicklung immer in dem ihnen unmittelbar vorangehenden Stadium des Tropfens, mit dem sie in Berührung sind, bleiben.

Dieses Princip der Stadien zeigt uns offenbar, warum in der Normalausbreitung der regenbogenfarbige Fleck bei einigen Decimetern Durchmesser still steht, während der farblose Schleier fortfährt sich um diesen Fleck zu vergröfsern.

32. Ich wiederhole, dafs man diese Resultate nur dann erhält, wenn die Ausbreitung auf einer sehr grofsen Wasseroberfläche stattfindet. Aber auch die Ergebnisse, welche man durch Wiederholung derselben Versuche auf einer beschränkten Oberfläche eines kleinen Behälters erhält, sind durchaus nicht zu verachten. Wenn man in diesem Falle auf das Wasser einen so kleinen Tropfen giefst, dafs die No. 2 erwähnte Concentration nicht stattfinden kann, oder besser gesagt, wenn die Oberfläche des Wassers nicht durch die Oelschicht gesättigt ist, und wenn man dann auf dieselbe Oberfläche einen zweiten ziemlich grofsen Oeltropfen schüttet, so nimmt dieser im Anfang die Linsenform an, aber bald dehnt er sich aus und wird ein »erweiterter Tropfen.« Das aller Merkwürdigste aber ist: dafs dieser Tropfen, anstatt in der Rangordnung der Normalausbreitung vorwärts zu gehen, sich in Tröpfchen concentrirt, indem er folgenden Procefs durchmacht:

Wenn der Rand des erweiterten Tropfens mit einem Vergröfserungsglase betrachtet wird, so bemerkt man, dafs er sich in seinem ganzen Umkreise erhebt, und es bildet sich die »vorstehende Kante« des Tropfens. Je gröfser die



vorstehende Kante wird, desto dünner wird der erweiterte Tropfen, und man bemerkt schon an mehren Stellen, dafs diese dünngewordene Schicht anfängt von einer grofsen Anzahl runder Löcher durchbrochen zu werden. Allmählig werden diese Löcher gröfser und ihre Kanten erheben sich, wie die äufsere vorstehende Kante. Indem die Löcher gröfser werden, berühren sie sich, und nun verwandelt sich der erweiterte Tropfen in ein Netz. Auch die Fäden dieses Netzes werden dünner, zerreifsen und das Oel concentrirt sich in ganz kleine Tröpfchen dort, wo der freie Raum zwischen den Fäden des Netzes war. Diese Tröpfchen bleiben nun eine unbestimmte Zeit lang unverändert auf der Oberfläche.

Hierauf ist es sehr schwer, dafs mit einem dritten Tropfen das Phänomen wiederholt werden könne, da die Oberfläche des Wassers durch die Oelschicht gesättigt ist, und der Tropfen behält daher gewöhnlich die Linsenform. Es scheint, als ob im genannten Falle der erweiterte Tropfen die mit einem Oelschleier bedeckte Oberfläche des Wassers nicht benetze, und dieses möchte uns sowohl die Gestalt der vorspringenden Kante, als auch die Leichtigkeit mit der der erweiterte Tropfen sich wieder in Tröpfchen concentrirt, erklärlich machen.

33. Zum Schlusse will ich des innigen gegenseitigen Zusammenhangs erwähnen, durch den die Theorie der Oberflächenausbreitung der Flüssigkeiten, die Erscheinungen der Capillarität und die der Ausbreitung der Tropfen verbunden sind.

Was wir über die Thätigkeit der mit einer Flüssigkeit in Berührung gebrachten Tropfen gesagt haben, kann auch von den festen Körpern wiederholt werden. Wenn ein fester Körper mit einer Flüssigkeit in Berührung kommt, so verändert er deren Oberflächenspannung, denn, da er seine Gestalt nicht verändern kann, wird die Oberfläche der Flüssigkeit, um den festen Körper herum, modificirt. So sehen wir also den Meniskus der Flüssigkeiten durch

die Berührung mit festen Körpern entstehen, und erhalten die Capillarphänomene. Der Meniskus wird allemal concav seyn, wenn die Adhäsion des festen Körpers zu der Flüssigkeit gröfser ist, als deren Oberflächenspannung, im entgegengesetzten Falle wird der Menikus concav seyn.

Die Erscheinungen der Tropfenausbreitung und der Capillarität werden also beide durch die Veränderung der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten auf der gemeinschaftlichen Oberfläche hervorgerufen, und zwar entweder durch eine andere Flüssigkeit oder durch einen festen Körper. Der Unterschied besteht darin, dafs, wenn es eine Flüssigkeit ist, die die Spannung modificirt, wir eine dynamische Wirkung, die »Ausbreitung« haben; ist es dagegen ein fester Körper, so bietet uns die Spannung eine statische Wirkung, die »Capillarphänomene«.

II. *Thermochemische Untersuchungen;*
von Julius Thomsen.

X. Ueber die bei der Neutralisation von Basen sich entwickelnde Wärmemenge.

Die vorliegende Untersuchung schliefst sich ganz derjenigen an, welche ich in acht Abschnitten in diesen Annalen Bd. 138 S. 65, 201 und 497, Bd. 139 S. 193, Bd. 140 S. 88 und 497 mitgetheilt habe und dessen Hauptzweck die Neutralisationsverhältnisse der Säuren war. Ebenso wie ich in den genannten Abschnitten das Verhalten einiger dreifsig Säuren gegen Natron dargelegt habe, werde ich hier eine ähnliche Untersuchung über das Verhalten einer fast ebenso grofsen Anzahl Basen anorganischer und organischer Natur bei der *Neutralisation mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure* als Typus der Säuren mittheilen; gleichzeitig

werde ich auch für eine geringere Anzahl Basen ihr Neutralisationsverhalten gegen *andere Säuren* besprechen, und ferner auch die *einfache oder doppelte Zersetzung* der Salze in einigen Hauptzügen behandeln.

Die Methode der Untersuchung und der verwendete Apparat sind ganz dieselben, die ich für die früheren Untersuchungen benutzt und in diesen Annalen Bd. 138 S. 68 beschrieben habe, und die Bezeichnungen in den Detailangaben sind ebenfalls die nämlichen wie vorher; nur habe ich, ebenso wie im Abschnitt IX, hier die Aequivalentformeln durch die Molecularformeln ersetzt.

Ueber den *Grad der Genauigkeit* meiner Versuche bin ich ganz sicher. Alle fünfziffrigen Zahlen sind wenigstens bis auf ein Procent genau; bei den vierziffrigen Zahlen erstreckt sich die Ungenauigkeit nicht über die beiden letzten Ziffern hinaus. In vielen Fällen ist aber die Genauigkeit bedeutend gröfser, wie die Uebereinstimmung zwischen nach ganz verschiedener Methode bestimmten Zahlen zeigt. Die Concentration meine Lösungen ist in der Regel so, dafs für das Molecül der Salze, die ein zweiatomiges Metall enthalten, die Wassermenge 800 Molecüle oder 14400 Gramm beträgt. Ein Fehler von 0,01 Grad in der Ablesung der Temperatur der Mischung macht demnach 144^{c}, und über diese Gröfse hinaus werden die Abweichungen wohl niemals kommen. Nur in speciellen Fällen kann eine fünfziffrige Zahl eine geringere Genauigkeit haben, z. B. bei den Bestimmungen der Neutralisationswärme des Strontian- und Kalkwassers, welche Lösungen nicht die gewöhnliche Concentration erreichen können.

Obgleich meine Zahlen in sehr vielen Fällen stark von denen anderer Forscher abweichen, so bin ich doch ganz davon überzeugt, dafs alle Beobachtungen Anderer, die die obengenannten Gränzen überschreiten, als ungenau anzusehen sind. Es gilt diefs nicht allein von den älteren Bestimmungen von Favre und Silbermann, sondern auch von den neusten von Th. Andrews (*Phil. mag.* Januar 1871 [1]). Es

1) Auszugsweise S. 101 dieses Bandes. P.

würde mich hier zu weit von meinem Zweck entfernen, weitläufig auf die Ursachen dieser Uebereinstimmungen einzugehen; ich mufs aber doch hervorheben, dafs Andrews den Wasserwerth seiner Flüssigkeiten zu hoch schätzt, und dafs Er nicht die Temperatur der getrennten Flüssigkeiten einzeln bestimmt, sondern annimmt, dafs sie vor dem Mischen gleiche Temperatur erreicht haben. Wer kann aber dafür bürgen, dafs zwei Flüssigkeiten, die getrennt in zwei Gefäfsen sich befinden, das eine in der Flüssigkeit des andern schwimmend, nicht um einige Hundertel eines Grades in der Temperatur differiren, selbst wenn sie längere Zeit als einige Minuten in Berührung mit einander gewesen sind?

Nach der Natur der Basen werde ich die Untersuchung in 5 Haupttheilen darlegen, von welchen der erste die in Wasser löslichen Basen des *Lithium*, *Natrium*, *Kalium*, *Thallium*, *Baryum*, *Strontium* und *Calcium* und das *Ammoniak* umfafst; der zweite die Basen der Magnesiareihe, d. h. *Magnesia*, *Manganoxydul*, *Nickel*- und *Kobaltoxyd*, *Eisenoxydul*, *Kadmium-*, *Zink*- und *Kupferoxyd*; der dritte die Oxyde des *Beryllium*, *Aluminium*, *Chrom* und das *Sesquioxyd des Eisens*; der vierte die Oxyde des *Blei*, *Quecksilber*, *Silber* und *Gold*, und der fünfte einige organische Basen, Aethylamin, Tetramethylammoniumhydrat und Triäthylstibinoxyd. Schliefslich habe ich sämmtliche Resultate tabellarisch zusammengestellt.

A. Lithion, Natron, Kali, Thalliumoxyd, Baryt, Strontian, Kalk und Ammoniak.

1. Da die Basen dieser Gruppe alle in Wasser löslich sind, läfst sich die Neutralisationswärme direct bestimmen durch Mischen wäfsriger Lösungen der Basen und der Säuren. Die Concentration der verwendeten Lösungen war für Lithion, Natron, Kali, Baryt und Ammoniak eine solche, dafs 7200 Grm. oder 400 Molecüle Wasser zwei Atome Lithium, Natrium, Kalium, zwei Molecüle Ammoniak und ein Atom Baryum ($H = 1$ Gramm) enthielten, und ebenfalls kommen auf ein Molecül der zweibasischen Säuren oder zwei Mole-

cüle der einbasischen Säuren 400 Molecüle Wasser, so dafs in allen diesen Fällen eine gleich grofse Wassermenge gleiche Aequivalente enthielt. Nur die Lösungen des Strontians und Kalks mufsten wegen der Schwerlöslichkeit der Hydrate als stärker verdünnte Lösungen angewendet werden, und ebenfalls ist die Lösung des Thalliumoxyds stärker verdünnt, weil mir nicht das entsprechende Quantum zu Gebote stand. Ferner ist zu bemerken, dafs in den Neutralisationsversuchen mit Schwefelsäure sich das Baryumsulphat und Strontiumsulphat als unlösliche Verbindungen ausscheiden, wogegen die übrigen Sulphate in Lösung bleiben. Ich gebe nun erst das Detail der *Neutralisationsversuche mit Schwefelsäure.*

$(R\,Aq,\ SO^3\,Aq)$.

No.	*R*	*T*	t_a	t_b	t_e	*r*	*s*	$\frac{r}{s}$
354	$Li^2\Theta$	18,2	17,950	17,745	19,985	1957c	$\frac{1}{16}$	31288c
			17,910	17,840	20,010	1954		
355	$K^2\Theta$	18,8	18,045	17,645	19,981	1956	$\frac{1}{16}$	31288
			18,025	18,838	20,572	1955		
356	$Tl^2\Theta$	18,3	17,790	18,305	19,175	1038	$\frac{1}{30}$	31095
			17,910	18,300	19,230	1035		
357	$Ba\Theta$	17,5	17,000	17,135	19,590	2309	$\frac{1}{16}$	36896
			17,117	17,170	19,655	2298		
358	$Ba\Theta$	18,5	18,030	18,252	20,672	2314		
			17,940	18,300	20,640	2303		
359	$Sr\Theta$	18,0	17,680	17,812	18,355	565	0,01840	30710
			17,625	17,640	18,240	565		
360	$Ca\Theta$	18,2	18,080	18,450	18,610	324	0,01035	31140
			17,975	18,348	18,500	319		
			18,047	18,290	18,512	324		
361	$Am^2\Theta$	17,4	17,552	17,108	19,250	1759	$\frac{1}{16}$	28152
			17,540	17,095	19,235	1757		
362	$Am^2\Theta$	17,5	16,790	17,240	18,940	1761		
			16,845	17,175	18,935	1761		

Die Berechnung der Versuche geschieht wie gewöhnlich nach der von mir in diesen Annalen Bd. 139 S. 73 gegebenen Formel; es ist die Wassermenge $a = b = 450$ Gramm, ferner $p = 9,7$ Gramm und $q = 12^c$.

An diese Bestimmungen schliefst sich nun die durch den Versuch No. 1 (Bd. 139 S. 73) für das Natron bestimmte Neutralisationswärme an, nämlich 31378^c. Das unmittelbare Resultat dieser Bestimmungen ist nun, dafs *die bei der Neutralisation eines Moleküls Schwefelsäure entwickelte Wärmemenge* [1])

für Lithium	31288^c
Natron	31378
Kali	31288
Thalliumoxyd	31095
Baryt	36896
Strontian	30710
Kalk	31140
Ammoniak	28152

beträgt. Ueber Natron, Kali und Ammoniak giebt es ältere Versuche; die übrigen Basen sind aber hier zum ersten Mal untersucht.

Ein Blick auf die vorliegenden Gröfsen zeigt sogleich, dafs mit Ausnahme von Ammoniak und Baryt diese Basen fast gleich grofse Wärmemenge bei der Neutralisation der Schwefelsäure geben. Die Abweichung beim Ammoniak ist leicht erklärlich, denn dieser Körper ist ganz anderer Natur als die übrigen Basen, und für den Baryt erklärt sich die Differenz durch die Bildung des Niederschlages, indem die latente Wärme des Sulphats sich der Neutralisationswärme hinzuaddirt. Wie ist es aber beim Strontian? Hier bildet sich auch ein Niederschlag, und doch ist die Neutralisationswärme etwas geringer als bei den anderen Basen. Ich

1) In dem kurzen Berichte meiner Versuche über die Neutralisation der Alkalien und alkalischen Erden, welche ich im Berichte der deutschen chem. Gesellschaft gegeben habe, sind durch Verwechslung einiger Zahlen einige Ungenauigkeiten eingegangen, die aber das Resultat nicht beeinträchtigen.

werde unten zeigen, daſs die latente Wärme des Strontiumsulphats negativ ist, d. h. das Sulphat absorbirt Wärme, wenn es sich aus der Lösung niederschlägt. Wird dieſs berücksichtigt, so wird, wie ich unten zeigen werde, *die Neutralisationswärme ohne Niederschlag auch für Strontian und Baryt derjenigen der andern Oxyde sehr nahe gleich.*

2. Um die eben mitgetheilten Zahlen zu controliren, habe ich eine zweite Reihe von Versuchen angestellt, in der ich die Wärmeentwicklung bestimmte, welche bei der *Zersetzung der schwefelsauren Salze durch Baryt* entsteht, und die gleich der Differenz zwischen der Neutralisationswärme des Baryts und der fraglichen Basis seyn würde, wenn die Zahlen richtig bestimmt worden sind. Ich habe mich hier auf die vier Basen des Natriums, Kaliums, Thalliums und Ammoniaks beschränkt. Das Detail der Versuche ist folgendes:

($R^2 S \Theta^4 Aq$, $Ba \Theta^2 H^2 Aq$).

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
363	Na	19°,0	18°,800 18,785 18,405	18°,670 18,612 18,875	19°,095 19,060 19,012	340c 342 348	$\frac{1}{16}$	5492c
364	K	18,6	18,645 18,295	18,220 18,545	18,800 18,800	348 356	$\frac{1}{16}$	5632
365	Tl	18,2	17,980	18,000	18,370	358	$\frac{1}{16}$	5728
366	Am	18,0	17,340 17,345	17,555 17,495	18,040 18,010	551 548	$\frac{1}{16}$	8792

Es ist hier wie gewöhnlich $a = b = 450$ Gr., $p = 9,7$ Gr. und $q = 12^c$.

Die Differenz der Neutralisationswärme des Baryts und der genannten Basen, aus den Versuchen No. 354 bis 362 abgeleitet, sind direct mit den Resultaten der Versuche No. 363 bis 66 zu vergleichen, und es zeigt sich dann folgende Uebereinstimmung:

R	$(BaO^2H^2Aq, SO^3Aq) - (R^2O^2H^2Aq, SO^3Aq)$	Neutralisation	Decomposition	Differenz
Na	36896 — 31378 =	5518	5492	+ 26
K	36896 — 31288 =	5608	5632	— 24
Tl	36896 — 31095 =	5801	5728	+ 73
Am	36896 — 28152 =	8744	8792	— 48

Dafs die *Uebereinstimmung dieser nach zwei verschiedenen Methoden gemachten Bestimmungen* der Differenz der Neutralisationswärme sehr befriedigend ist, geht deutlich hervor; denn die Zahlen weichen nur in den beiden letzten Ziffern von einander ab, während sie selbst die Differenzen der fünfziffrigen Zahlen sind, so dafs die Abweichungen etwa nur 2 pro Mille dieser Zahlen betragen.

Aus dem Versuche No. 365 resultirt die *Neutralisationswärme des schwefelsauren Thalliumoxyds* als 31268^c, während No. 356 den Werth 31095^c gegeben hat; das Mittel wird also 31131^c.

3. *Die Neutralisation dieser Basen mittelst Chlorwasserstoffsäure* habe ich in ähnlicher Art untersucht, und das Detail der Versuche ist folgendes:

$(RAq, 2HClAq)$

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
367	Li^2O	18°,4	17°,810 17,728	17°,685 17,750	19°,635 19,630	1730^c 1732	$\frac{1}{16}$	27696^c
368	Na^2O	17,8	17,908 18,000	17,802 17,800	19,730 19,775	1718 1718	$\frac{1}{16}$	27488
369	K^2O	18,6	17,945 17,890	18,195 18,190	19,950 19,915	1721 1717	$\frac{1}{16}$	27504
370	Tl^2O	18,3	17,790	18,235	19,625	1478	$\frac{1}{30}$	44340
371	BaO	18,6	17,800 17,725	18,150 18,045	19,875 19,780	1739 1734	$\frac{1}{16}$	27784
372	SrO	18,2	17,915 17,910	17,902 17,850	18,455 18,425	509 508	0,0184	27630

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
373	Ca^2O	18°,2	18°,005 17,920	18°,045 18,000	18°,340 18,272	298c 296	0,01035	27900c
374	Am^2O	17,5	17,730 17,605	17,015 16,975	19,040 18,960	1533 1535	$\frac{1}{16}$	24544

Die Wassermenge und die Constanten sind in diesen Versuchen dieselben wie in den vorhergehenden.

Da die Chlorwasserstoffsäure eine einbasische Säure ist, habe ich die Neutralisationswärme für zwei Molecüle dieser Säure angegeben, weil dann die erhaltenen Resultate unter sich wie auch mit dem für 1 Molecül Schwefelsäure gefundenen Werthe direct vergleichbar werden.

Für je zwei Molecüle Chlorwasserstoffsäure beträgt demnach die Neutralisationswärme

beim	Lithium	27696c
	Natrium	27488
	Kali	27504
	Thalliumoxyd	44340
	Baryt	27784
	Strontian	27630
	Kalk	27900
	Ammoniak	24544.

Von diesen Gröfsen habe ich schon einmal früher diejenige des Natrons im Versuch No. 14 (Bd. 138 S. 77) als 27480c bestimmt, oder ganz übereinstimmend mit Versuch No. 368.

Diese Zahlen bieten einen ganz ähnlichen Anblick wie die für die Schwefelsäure dar, indem eine Zahl bedeutend geringer, eine zweite bedeutend gröfser ist als die übrigen, diese aber unter sich fast alle gleich sind. Ebenso wie oben hat auch hier das Ammoniak eine bedeutend geringere Neutralisationswärme als die übrigen Basen; während aber bei der Schwefelsäure der Baryt die grofse Wärmeentwicklung zeigte, ist es bei der Chlorwasserstoffsäure das Thal-

liumoxyd, dessen Neutralisationswärme sich durch ihre Höhe bemerkbar macht. Die Ursache ist theils, dafs das *Thalliumchlorid* sich als ein sehr schwerlösliches Pulver ausscheidet, theils dafs der chemische Procefs einen anderen Charakter annimmt; denn die starke Differenz von 16 bis 17000 Wärmeeinheiten läfst sich schwerlich als eine ausschliefsliche Aeufserung der latenten Wärme des Thalliumhydrats betrachten, umsomehr da diese Gröfse nicht die ganze latente Wärme des Thalliumchlorids enthält, weil etwa $\frac{1}{10}$ dieses Körpers in dem Wasser gelöst bleibt. Wenn ich das Verhalten des Silberoxyds unten besprechen werde, komme ich auf dieses Phänomen wieder zurück, denn da zeigt sich ein ganz analoges Verhalten.

4. Um die oben angeführte Wärmeentwicklung bei der Neutralisation dieser Basen mit Chlorwasserstoffsäure zu controliren, habe ich *die Zersetzung des Chlorbaryums mittelst Schwefelsäure und schwefelsaurer Salze dieser Basen* calorimetrisch bestimmt, und es geben dann diese Versuche die Differenzen zwischen der Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze und der Chlormetalle der nämlichen Basen. Das Detail dieser Versuche ist folgendes:

$(BaCl^2 Aq, R^2 S O^4 Aq)$

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
375	H	18°,8	19°,075 18,208	18°,825 18,550	19°,562 19,000	569c 575	$\frac{1}{16}$	9152c
376	Na	18,5	17,910 17,825	18,760 18,450	18,683 18,490	325 330	$\frac{1}{16}$	5240
377	K	18,2	18,085 17,500	17,710 18,382	18,240 18,300	326 334	$\frac{1}{16}$	5280
378	Am	19,2	18,970 19,000	18,838 18,635	19,263 19,172	339 337	$\frac{1}{16}$	5408

Die Wassermengen und die Constanten sind dieselben wie vorher.

Die erste dieser Zahlen stellt nun die Differenz zwischen der Wärmeentwicklung des Baryts durch Neutralisation mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure dar. Diese beiden Gröfsen sind nun nach

No. 359 bis 60	36896^c	für Schwefelsäure
No. 371	27784^c	für Chlorwasserstoffsäure
Differenz	9112^c	für Neutralisationsversuche
»	9152^c	für Decompositionsversuche;

die Zahlen sind demnach richtig bestimmt.

Die letzten drei Gröfsen No. 376 bis 78 sind aber Differenzen zweier Differenzen, nämlich Differenzen zwischen der oben besprochenen Differenz und der Differenz zwischen der Neutralisationswärme der fraglichen Basis, auf Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure bezogen, denn es ist

$$(\dot{B}a\,Cl\,Aq,\ R^2 S\Theta^4 Aq) = (\dot{B}a\,Aq,\ \dddot{S}\,Aq) - (\dot{B}a\,Aq,\ 2\,H\,Cl\,Aq) - [(\dot{R}^2 Aq,\ \dddot{S}\,Aq) - (\dot{R}^2 Aq,\ 2\,H\,Cl\,Aq)].$$

Subtrahiren wir die genannten drei Zahlen von 9112^c, welche die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des Baryts mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure ist, so erhalten wir als Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure mit Natron, Kali und Ammoniak 3872, 3832 und 3704^c. Diese Zahlen können nun mit den Differenzen der nach oben mitgetheilten direct bestimmten Neutralisationswärme verglichen werden; es werden nämlich diese Differenzen dann

$$31378 - 27488 = 3890$$
$$31288 - 27504 = 3784$$
$$28152 - 24544 = 3608.$$

Ich habe aber schon vor einigen Jahren *diese Differenz nach einer dritten, von den oben genannten ganz abweichenden Methode bestimmt,* vergl. diese Annalen Bd. 138 S. 504, es war *die Methode der partiellen Zersetzungen.* Ich habe dort durch den Versuch constatirt, dafs, wenn Schwefelsäure mit einem Chlormetall (beide in wäfsriger Lösung) vermischt wird, eine Wärmeentwicklung entsteht; dafs ferner beim Mischen der Chlorwasserstoffsäure mit dem schwe-

felsauren Salz eine Wärmeabsorption stattfindet, und ich habe, Bd. 138 S. 86, den Beweis dafür geführt, dafs die Differenz dieser beiden Wärmetönungen eben die Differenz der Neutralisationswärme der beiden Säuren und ganz unabhängig von der Gröfse der eintretenden partiellen Zersetzung ist.

Vergleichen wir nun die dort gefundenen Zahlen, die natürlich mit 2 multiplicirt werden müssen, weil sie dort für das Aequivalent gelten, mit den oben mitgetheilten, so resultirt als Differenz der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure

Methode	Natron	Kali	Natron
aus der Neutralisationswärme	3890^c	3784^c	3608^c
» » doppelten Zersetzung	3872	3832	3704
» » partiellen Zersetzung	3852	3804	3608
Mittel	3871	3807	3673.

Die gröfste Abweichung beträgt nicht einmal $\frac{1}{3}$ Proc. der Neutralisationswärme dieser Basen, und die Zahlen müssen demnach als völlig genau betrachtet werden. Diese Differenzen, aus den neuen Versuchen von Andrews (*Phil. mag.* Januar 1871) und aus den bekannten Versuchen von Favre und Silbermann (*Ann. de chim. et de phys.* (3) *V.* 37) abgeleitet, werden aber nach

	Natron	Kali	Ammoniak
Andrews	3672^c	3522^c	3492^c
Favre und Silbermann	1364	854	2308.

Dafs die letzten Bestimmungen durchaus falsch, und dafs die Bestimmungen Andrews auch ungenau sind, unterliegt wohl keinem Zweifel, da meine Bestimmungen, nach drei ganz verschiedenen Methoden angestellt, dieselben, aber von jenen abweichende Werthe gegeben haben.

5. *Die Neutralisation dieser Basen mit Salpetersäure* habe ich in ähnlicher Weise untersucht; die Untersuchung aber auf die vier wichtigsten Basen beschränkt. Die Versuche sind die vier folgenden:

$(RAq, 2N\Theta^3 HAq)$.

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
379	$Na^2\Theta$	18°,3 18,3 17,6	19°,455 18,043 17,725	18°,145 17,933 17,483	20°,655 19,850 19,455	1711c 1715 1705	$\frac{1}{16}$	27364c
380	$K^2\Theta$	18,6	17,980 17,985	18,320 18,080	20,035 19,910	1724 1719	$\frac{1}{16}$	27544
381	$Ba\Theta$	17,4	17,300 17,320	16,900 16,830	19,025 19,005	1764 1769	$\frac{1}{16}$	28264
382	$Am^2\Theta$	17,6	17,965 17,688 17,228 17,218	16,162 16,205 17,000 17,024	18,735 18,615 18,790 18,805	1541 1538 1537 1545	$\frac{1}{16}$	24644

In den Versuchen No. 379 ist $a = 456$ Gr., in den übrigen 450 Gr.; sonst sind die Constanten die gewöhnlichen. Da ich die Vermuthung hegte, dafs die Neutralisationswärme für das Natron bei meinen Versuchen (No. 10 bis 12) etwas zu niedrig ausgefallen seyn könnte, bestimmte ich sie wieder; die Versuche No. 379 gaben anstatt der älteren Zahl 27234c jetzt 27364c oder ein etwa ½ Proc. höheres Resultat, was wohl als eine ziemlich grofse Annäherung betrachtet werden mufs.

Zwei Molecüle Salpetersäure geben demnach bei der Neutralisation mit diesen Basen folgende Wärmemengen:

Natron	27364c
Kali	27544
Baryt	28264
Ammoniak	24644.

Die Wärmemenge ist annähernd dieselbe wie diejenige der Chlorwasserstoffsäure; für die drei Basen beträgt die Differenz kaum ½ Proc., für Baryt ist aber die Abweichung etwa 1½ Proc.

6. Auch diese Gröfsen habe ich durch die *Methode der doppelten Zersetzung* zu controliren versucht, indem ich wie gewöhnlich $\frac{1}{16}$ Molecül salpetersauren Baryt mit der entspre-

chenden Menge des Sulphats zersetzte; die Lösungen enthielten wie vorher 400 Molecüle Wasser pro Molecül der gelösten Salze. Die Versuche sind die folgenden:

$(BaN^2O^6Aq,\ R^2SO^4Aq)$

No.	*R*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	$\frac{r}{s}$
383	Na	18°,5	18°,490 18,438	18°,155 18,185	18°,625 18,622	289c 296	$\frac{1}{16}$	4680c
384	K	18,7	18,300 18,000	18,585 18,338	18,820 18,545	354 352	$\frac{1}{16}$	5648
385	Am	18,5	18,480 18,422	18,655 18,590	18,900 18,843	314 317	$\frac{1}{16}$	5048
386	H	19,0	18,585 18,550	18,600 18,545	19,170 19,120	537 533	$\frac{1}{16}$	8560

Der letzte dieser Versuche, in welchem das Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt wurde, giebt die Differenz der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und der Salpetersäure, auf Baryt bezogen; nun ist diese Differenz nach den Neutralisationsversuchen

No. 357 und 381 36896c — 28264c = 8632c
No. 386 (doppelte Zersetzung) = 8560.

Die Differenz zwischen diesen beiden Zahlen beträgt nur 2 bis 3 pro Mille der Neutralisationswärme, und die Zahlen sind demnach mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmt worden.

Die Resultate der drei anderen Versuche drücken, wie ich es bei den entsprechenden Versuchen mit dem Chlorbarium näher besprochen habe, Differenzen zweier Differenzen aus. Subtrahiren wir diese Zahlen von der Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren und salpetersauren Baryts, welche wie eben angegeben 8632c beträgt, so resultirt die Differenz der Neutralisationswärme der schwefelsauren und salpetersauren Salze den respectiven Basen. Verglichen mit den aus den Neutralisationsversuchen abgeleiteten Differenzen, erhalten wir dann folgende Zahlen:

Methode	Natron	Kali	Ammoniak
Neutralisation	4014c	3744	3508
Doppelte Zersetzung	3952	2984	3584
Differenz	— 62	— 760	+ 76.

Für das Natron und Ammoniak stimmen die beiden Bestimmungen demnach überein, denn die Differenzen betragen nur 2 bis 3 Proc. der Neutralisationswärme; beim Kali aber ist die Differenz zehn mal so grofs, so dafs hier keine Uebereinstimmung stattfindet. Ich wiederholte defshalb den Versuch No. 384, aber das Resultat war ganz das nämliche, obgleich ich die entsprechenden Flüssigkeiten aufs neue dargestellt hatte, so dafs keine zufällige Verwechslung die Ursache der Abweichung seyn konnte. Ich versuchte demnach diese Differenz nach der *Methode der partiellen Zersetzung* zu bestimmen, indem ich einerseits salpetersaures Kali mit Schwefelsäure, anderseits schwefelsaures Kali mit Salpetersäure in wäfsriger Lösung zersetzte (siehe Annalen Bd. 138 S. 86). Diese Versuche sind folgende:

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
			$(K^2SO^4Aq, 2NO^3HAq)$					
387	450	18,5	18°,901 18,828	18°,302 18,080	18°,380 18,235	—187c —184	$\frac{1}{16}$	—2968c
			$(2KNO^3Aq, H^2SO^4Aq)$					
388	450	18,4	18,290 18,218 18,140	18,700 18,600 18,475	18,530 18,448 18,345	+ 42 + 46 + 45	$\frac{1}{16}$	+ 709

Meiner früheren Entwicklung zufolge soll nun die Differenz dieser beiden Gröfsen der Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren und salpetersauren Kalis gleich seyn; nun ist

$$709 - (-2968) - 3677,$$

welche Zahl mit der nach der Methode der Neutralisation bestimmten Zahl 3744c gut übereinstimmt, denn die Differenz ist nur 67c oder etwa 2 pro Mille der Neutralisations-

wärme. Für das Natron ist der entsprechende Werth nach der Methode der partiellen Zersetzung 4080^c (Ann. Bd. 138 S. 87); die Differenz der Neutralisationswärme der schwefelsauren und salpetersauren Salze ist demnach nach diesen drei Methoden:

Methode	Natron	Kali	Ammoniak
Neutralisation	4014^c	3744^c	3508^c
Doppelte Zersetzung	3952	2984	3584
Partielle Zersetzung	4080	3677	—

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dafs die Neutralisationswärme des salpetersauren Kalis nach No. 380 richtig bestimmt ist, und dafs die Zahl 2984^c nicht die Differenz zwischen derjenigen des schwefelsauren und salpetersauren Salzes ausdrückt. Um die Ursache der Abweichung zu erklären, müssen wir erstens erinnern, dafs diese Zahl dadurch zu klein wird, dafs die Wärmeentwicklung bei der Reaction des schwefelsauren Kalis auf salpetersaures Baryt zu grofs ausfällt. Aufser der doppelten Zersetzung und der Bildung des Niederschlages von schwefelsaurem Baryt mufs demnach noch eine wärmeerregende Wirkung stattfinden. Es liegt nahe anzunehmen, dafs in diesem Falle sich etwas des gebildeten Kalisalzes mit dem Barytsalze niederschlage, so dafs die latente Wärme des Kalisalzes sich der normalen Wärmeentwicklung hinzuaddirt [1]). Ein ganz ähnliches Verhalten ist schon früher beim Lithium beobachtet worden; so schreibt Diehl (Ann. der Chemie und Pharmac. Bd. 121), dafs der beim Zersetzen des schwefelsauren Lithions erhaltene schwefelsaure Baryt so hartnäckig Lithion zurückhält, dafs es nicht möglich ist, selbst durch Anwendung freier Salzsäure den Niederschlag von Lithion zu befreien, und dafs die Atomzahl des Lithium, aus dem schwefelsauren Baryt berechnet, 6,57 wird, anstatt 7,03, wie

1) Ich habe mich davon später überzeugt, dafs der Niederschlag wirklich eine bedeutende Menge Kali enthält, so dafs er nach 8 tägigem Auswaschen noch immer die Kalireaction in der Flamme, selbst ohne Spectroskop zeigt.

es übereinstimmend von Diehl und Troost bestimmt worden ist.

7. Wie schon besprochen, hat Th. Andrews neulich einige Bestimmungen der Neutralisationswärme des Natrons, Kalis und Ammoniaks veröffentlicht (*Phil. mag. V.* 41 *p.* 38); dafs diese mit den meinigen nicht übereinstimmen, ist nach dem Entwickelten schon einleuchtend: ich werde in den folgenden Tafeln die Differenzen zwischen seinen Bestimmungen, wie auch denjenigen von Favre und Silbermann und den meinigen angeben.

Säure	Basis	Thomsen	Andrews	Favre und Silbermann
1 Mol. Schwefelsäure	Natron	31378^c	+ 1782^c	+ 242^c
	Kali	31288	+ 2114	+ 878
	Ammoniak	28152	+ 1268	+ 1228
2 Mol. Chlorwasserstoffsäure	Natron	27488	+ 2000	+ 2768
	Kali	27504	+ 2376	+ 3808
	Ammoniak	24544	+ 1384	+ 2528
2 Mol. Salpetersäure	Natron	27364	+ 1596	+ 3202
	Kali	27544	+ 2056	+ 3476
	Ammoniak	24644	+ 722	+ 2708

Ich überlasse es jetzt dem Leser selbst darüber zu urtheilen, welche der Zahlen das gröfste Zutrauen verdienen, ob die meinigen, angestellt nach einer exacten, sich selbst controlirenden Methode, die nicht nur die Zahlen selbst, sondern auch ihre Differenzen bestimmt, oder diejenigen des Hrn. Andrews, der nicht die Temperatur der zu vermischenden Flüssigkeiten genau kennt, sondern sich darauf verläfst, dafs die Temperaturen der Flüssigkeiten der verschiedenen Gefäfse genau dieselbe werde, wenn sich die Gefäfse einige Minuten berührt haben. Uebrigens mufs ich darauf aufmerksam machen, dafs die neuen Versuche von Andrews und seine älteren, wesentlich nach derselben Methode wie diese, nur mit einer gröfseren Wassermenge angestellt, Differenzen zeigen die von — 550^c bis + 1150^c variiren, was schon

zeigt, dafs die Methode nicht zur Erzielung constanter Versuche geeignet ist. Ferner ist es auffallend, dafs die Differenzen zwischen seinen und meinen Versuchen für alle drei Summen am gröfsten sind für das Kali, kleiner für das Natron, und bedeutend kleiner für das Ammoniak; die Ursache dieses Phänomens kann nicht in der Methode gesucht werden, sondern wahrscheinlich in der Zusammensetzung der Flüssigkeiten. Das die Versuche von Favre und Silbermann wegen der Unsicherheit des benutzten Apparates nicht auf Genauigkeit Anspruch machen können, habe ich schon früher gezeigt; eigenthümlich ist es für die Resultate dieser Forscher, dafs sie stets absolut zu hoch ausfallen, d. h. mit zu grofsen Zahlen für die positiven Werthe und mit zu kleinen Zahlen für die negativen, was natürlich in der Methode seine Ursache haben mufs.

8. In meinen früheren Mittheilungen habe ich die Neutralisationswärme einer sehr grofsen Anzahl (etwa 30) Natronsalze bestimmt; eine ähnliche Untersuchung für die übrigen Basen durchzuführen, würde mehr als ein Menschenalter an Zeit beanspruchen; ich habe defshalb *die Untersuchung für die anderen Säuren* mehr beispielsweise führen müssen. Von Natronsalzen gebe ich unten noch einige, deren Neutralisationswärme ich früher nicht bestimmt habe, nämlich die Salze der *Chlorsäure, Aetherschwefelsäure* und der *unterchlorigen Säure*; von den übrigen löslichen Basen habe ich nur den *Baryt* bezüglich der genannten Säuren und der *unterphosphorigen Säure, der Unterschwefelsäure und der Essigsäure* untersucht, wozu noch meine Untersuchung über die Neutralisation des Baryts und Ammoniaks mittelst *Schwefelwasserstoff* sich anschliefst.

Die Neutralisationswärme der Barytsalze ist durch Zersetzung dieser Salze mittelst Schwefelsäure bestimmt; diejenige der Natronsalze, der Chlorsäure und Aetherschwefelsäure durch Zersetzung der Barytsalze mittelst schwefelsauren Natrons, und diejenigen des unterchlorigsauren Natrons durch directe Neutralisation. Das Detail dieser Versuche ist nun folgendes:

$(BaQAq,\ H^2SO^4Aq)$.

No.	Q	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
389	$P^2H^4O^4$ Unterphosphorige Säure	18°,0	18°,985 17,670	17°,840 17,645	18°,930 18,310	589c 604	$\frac{1}{10}$	5965c
390	Cl^6O^6 Chlorsäure	18,4	18,190	18,200	18,672	442	$\frac{1}{20}$	8840
391	$2(C^2H^5.SO^4)$ Aetherschwefelsäure	17,8	18,012 17,885	17,520 17,563	18,100 18,090	388 390	$\frac{1}{24}$	9336
392	S^2O^6 Unterschwefelsäure	18,2	17,920 17,870	18,200 18,142	18,675 18,625	569 573	$\frac{1}{16}$	9136
393	$2(C^2H^3O^2)$ Essigsäure	18,6	18,690 18,585	18,370 18,190	19,200 19,060	623 626	$\frac{1}{16}$	9992

In den Versuchen No. 380 bis 390 ist $a = 360$, $b = 540$; in No. 391 ist $a = 300$, $b = 600$; in No. 302 bis 393 ist $a = b = 450$ Grm.; die übrigen Constanten sind die gewöhnlichen.

Werden die in diesen Versuchen erhaltenen Werthe von der Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts 36896^c abgezogen, so resultirt die *Neutralisationswärme der Barytsalze* dieser Summe, als folgende Werthe:

Q	$(\dot{Ba}\,Aq,\ Q\,Aq)$
Unterphosphorige Säure	30931^c
Chlorsäure	28056
Unterschwefelsäure	27760
Aetherschwefelsäure	27560
Essigsäure	26904

Die Neutralisationswärme der Chlorsäure und des aetherschwefelsauren Natrons ist durch Doppelzersetzung der Barytsalze mit schwefelsaurem Natron bestimmt, wie folgt:

$$(Na^2 S O^4 Aq,\ Ba\,Q\,Aq).$$

No.	Q	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
394	$Cl^2 O^6$ Chlorsäure	18°,9	19°,090	18°,712	19°,125	249^c	$\frac{1}{20}$	4980^c
395	$2(C^2 H^5 . SO^4)$ Aetherschwefelsäure	17,9	18,438 17,660	17,612 17,675	18,100 17,885	204 203	$\frac{1}{24}$	4884

Für No. 394 ist $a = 360$ und $b = 540$; für No. 395 ist $a = 300$ und $b = 600$; die übrigen Constanten sind die gewöhnlichen.

Werden diese Werthe von der Differenz zwischen der Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts und des schwefelsauren Natrons oder $36896^c - 31378^c = 5518^c$ abgezogen, so resultirt die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des Baryts und des Natronsalzes der fraglichen Säuren, bezugsweise 538 und 634^c. Werden diese Gröfsen von der Neutralisationswärme der Barytsalze subtrahirt, so resultirt die *Neutralisationswärme des Natronsalzes* der

Chlorsäure	27518^c
Aetherschwefelsäure	26926.

Die Neutralisation und Basicität der unterchlorigen Säure sind durch folgende Versuche bestimmt:

$$(\alpha \mathrm{Na\Theta H Aq},\ \mathrm{Cl\Theta H Aq}).$$

No.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
396	½	17°,5	17°,575	17°,358	17°,632	137^c		4932^c
397	1	17,5	17,540	17,315	17,780	269	$\frac{1}{36}$	9684
398	2	17,5	17,420	17,300	17,720	269		9684

Es ist in diesen Versuchen $a = 300$ und $b = 400$ Grm.; die übrigen Constanten aber die gewöhnlichen. Das Resultat ist demnach, dafs *die unterchlorige Säure eine einbasische Säure ist*, deren Molecül $\mathrm{Cl\Theta H}$ und deren Neutralisationswärme

$$(\mathrm{Na\Theta H Aq},\ \mathrm{Cl\Theta H Aq}) = 9684^c$$

ist oder *bedeutend kleiner als die der meisten Säuren*; nur die Schwefelwasserstoffsäure, die Cyanwasserstoffsäure und die Kieselsäure haben eine geringere Neutralisationswärme.

9. *Vergleichen wir die Neutralisationswärme der Barytsalze mit der der Natronsalze*, so gelangen wir dadurch zu recht interessanten Resultaten. Da mehrere dieser Bestimmungen aus meinen früher in diesen Annalen erschienenen Mittheilungen entlehnt sind; so werde ich zur Orientirung die Nummer des Versuches hinzufügen, weil die Versuchs-

nummern stets fortlaufend sind. Die Neutralisationswärme ist in der folgenden Tabelle, wie schon früher, auf 2 Molecüle Natronhydrat und 1 Molecül (2 Aequivalente) Barythydrat, welche bekanntlich dieselbe Säuremenge neutralisiren, berechnet.

Versuchsnummer	Säure		2 Mol. Natron-hydrat	1 Mol. Baryt-hydrat	Differenz
1 und 357	Schwefelsäure	$H^2 S \Theta^4$	31378[c]	36896[c]	5512[c]
194 „ 389	Unterphosphorige Säure	$2 (H^3 P \Theta^2)$	30320	30931	611
394 „ 390	Chlorsäure	$2 (H Cl \Theta^3)$	27518	28056	538
14 „ 371	Salzsäure	$2 (H Cl)$	27488	27784	296
379 „ 381	Salpetersäure	$2 (H N \Theta^3)$	27364	28264	900
95 „ 392	Unterschwefelsäure	$H^2 S^2 \Theta^6$	27072	27760	688
395 „ 391	Aetherschwefelsäure	$2 (C^2 H^6 . S \Theta^4)$	26926	27560	634
197 „ 393	Essigsäure	$2 (C^2 H^4 \Theta^2)$	26310	26904	594
238 bis 243	Schwefelwasserstoffsäure	$2 (H . S H)$	15476	15748	272

Bei acht von diesen Säuren ist der *Unterschied der Neutralisationswärme der Baryt- und Natronsalze nur gering, durchschnittlich* 567^c, *oder ungefähr* 2 *Proc. der Neutralisationswärme gröfser für jene als für diese.* Für die Schwefelsäure beträgt der Unterschied aber 5512^c oder etwa 10 Mal so viel. Die Ursache dieser Abweichung ist natürlich die Präcipitationswärme des Baryumsulphats, welche sich der Neutralisationswärme hinzuaddirt.

Die Präcipitationswärme, d. h. diejenige Wärmemenge, welche entsteht, wenn die Verbindung aus der wäfsrigen Lösung sich ausscheidet, ist demnach *beim Baryumsulphat positiv.* Wenn dieses Salz sich in Wasser lösen liefse, würde die Lösung von einer Wärmeabsorption begleitet seyn, ebenso wie es oft der Fall ist bei der Lösung von Salzen in Wasser, z. B. Kaliumsulphat, Kaliumnitrat usw. Es liegt nun auf der Hand anzunehmen, dafs die Präcipitationswärme des Baryumsulphats die Differenz der beiden Zahlen betrage oder etwa 5000^c; ehe ich mich aber für eine bestimmte Zahl entschliefse, werde ich die Sache nochmals im nächsten Abschnitt betrachten (siehe §. 16).

Dafs die *Neutralisation des Strontianwassers* mit Schwefelsäure nur 30710^c ist, während das Barytwasser 36896^c giebt, war mir auffallend, denn in beiden Fällen bildet sich unlösliches Sulphat, indem das Strontiumsulphat sich bis auf eine der vorhandenen Wassermenge entsprechende geringe Menge aus der Lösung niederschlägt. Die Ursache kann offenbar keine andere seyn, als dafs *die Praecipitationswärme des Strontiumsulphats negativ* oder wenigstens gleich Null seyn mufs. Ein solches Verhalten ist nicht ungewöhnlich, obgleich man geneigt ist anzunehmen, dafs die Lösung der Salze in Wasser von einer Wärmeabsorption begleitet sey; es giebt aber viele Salze, die selbst bei ihrem Maximum an Wassergehalt (Krystallwasser) sich dennoch unter Wärmeentwicklung in Wasser lösen, wie ich es später im Abschnitte über die Präcipitationswärme zeigen werde; für alle diese Salze ist demnach die Praecipitationswärme negativ.

Um die Sache näher zu untersuchen, *zersetzte ich Chlorstrontium und salpetersaures Strontian mittelst schwefelsaures Natron.* In beiden Fällen bildet sich der Niederschlag von Strontiumsulphat durch doppelte Zersetzung. Während aber in den entsprechenden Versuchen mit Barytsalzen (No. 376 und 383) eine bedeutende Wärmeentwicklung von bezugsweise 5240 und 4680^c eintritt, ist *die ganz ähnliche Zersetzung der Strontiansalze von einer Wärmeabsorption begleitet.* Ein ganz ähnliches Resultat zeigt Chlorcalcium, wenn es mit schwefelsaurem Natron zersetzt wird, wie es aus den folgenden Versuchen hervorgeht, in welchen die Concentration der Lösungen eine solche war, dafs jedes Molecül der Salze in 300 Molecülen Wasser gelöst war; in beiden Versuchen ist $a = b = 450^{grm}$.

(RCl^2Aq, Na^2SO^4Aq).

No.	*R*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	$\frac{r}{s}$
399	Sr	18°,8	18°,830 18,930	18°,950 18,882	18°,850 18,865	—25^c —25	$\frac{1}{12}$	—300^c
400	Ca	18,6	18,923 18,920	18,530 18,380	18,675 18,590	—33 —40	$\frac{1}{12}$	—438

Während demnach bei der Zersetzung des Chlorbaryums eine Wärmetönung von + 5240^c hervortritt, ist sie bei der ganz ähnlichen Zersetzung des Chlorstronstiums — 300^c. Der Unterschied mufs der Differenz der Präcipitationswärme der beiden Sulphate sehr nahe kommen, und beträgt 5540^c. *Ganz entscheidend* ist der Versuch mit dem Chlorcalcium; denn hier tritt die Präcipitation des schwefelsauren Kalks nicht sogleich ein. Bei der Mischung der Lösungen des Chlorcalciums und des schwefelsauren Natrons tritt die im Versuch No. 400 gezeigte Wärmeabsorption hervor; die Flüssigkeit bleibt aber klar, und erst nach etwa 2 Minuten beginnt die *Ausscheidung des schwefelsauren Kalkes, ohne dafs es möglich ist, irgend eine Aenderung in der Temperatur wahrzunehmen,* obgleich etwa $\frac{3}{4}$ der ganzen Menge

des Sulphats herauskrystallisirt. Da der Kalk in dieser Weise sich als wasserhaltiges Salz mit 2 Molecülen Wasser niederschlägt, so ist es doppelt bezeichnend für die Natur der Präcipitationswärme des Calciumsulphats, dafs keine Steigerung der Temperatur stattfindet; denn es folgt ganz evident, dafs selbst die Präcipitationswärme des wasserhaltigen Kalksulphats nicht positiv ist, oder in Formel ausgedrückt, dafs

$$(CaSO^4 . 2H^2O, Aq) = 0,$$

wenigstens so nahe, wie es der Versuch geben kann.

---

10. Berücksichtigen wir nun die starke positive Präcipitationswärme des Baryumsulphats und die wahrscheinlich negative des Strontiumsulphats, so *resultirt aus der Untersuchung* über diese in Wasser löslichen Basen:

1) *Mit Ausnahme des Ammoniaks besitzen alle hieher gehörigen Basen, Lithion, Natron, Kali (Rubidium- und Caesiumoxyd), Thalliumoxyd, Baryt, Strontian und Kalk annähernd dieselbe Neutralisationswärme mit derselben Säure, wenn nicht besondere Fälle eintreten z. B.* $BaSO^4$ *und* TlCl;
2) *Die Neutralisationswärme kann je nach der Natur der Säure sehr verschiedene Werthe erhalten;*
3) *Das Ammoniak zeigt durchgehend eine bedeutend kleinere Neutralisationswärme als die übrigen löslichen Basen und gehört einer anderen Gruppe an (vergl. Abschnitt: Organische Basen).*

Wie ich im nächsten Abschnitt zeigen werde, reiht sich der ersten Gruppe von Basen noch die Magnesia an, so dafs sie sämmtliche Alkalien und alkalische Erden umfafst.

B. Magnesia, Manganoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Eisenoxydul, Kadmiumoxyd, Zinkoxyd und Kupferoxd.

11. Diese zweite Gruppe der Basen umfafst sämmtliche Oxyde der Magnesiareihe. Sie besitzen bekanntlich gemeinschaftliche Eigenschaften, sind alle in Wasser unlöslich, bilden mit Schwefelsäure mehre Reihen isomorpher Salze und Doppelsalze. Die Oxyde werden alle von Kali und Natron

aus ihren Lösungen niedergeschlagen, aber die Wirkung kann durch Gegenwart von Ammoniaksalzen verhindert werden.

Die Neutralisation dieser Basen ist schon früher von Favre und Silbermann, wie auch theilweise von Th. Andrews untersucht worden, und auch ich habe vor vielen Jahren eine vorläufige Untersuchung hierüber mitgetheilt. Dafs meine vorliegende neue Untersuchung über diese Basen nicht überflüssig gewesen ist, wird hoffentlich die bedeutende Uebereinstimmung zwischen meinen folgenden Bestimmungen und denen der genannten Forscher zeigen.

Die Neutralisation dieser Basen liefse sich auf verschiedene Weise untersuchen. Man könnte die wasserfreien Oxyde in den fraglichen Säuren zu lösen versuchen, aber die Methode ist schwierig und giebt Resultate, welche einen geringen practischen Werth haben, weil sie sich nicht den gewöhnlichen chemischen Processen anschliefsen, wo am häufigsten die Hydrate der Oxyde reagiren. Man könnte ferner die Hydrate in Säuren lösen; aber auch dieser Weg schien mir weniger genau, weil die Hydrate nicht immer dieselbe Zusammensetzung besitzen und sich defshalb schwierig mit hinlänglicher Genauigkeit abwägen lassen. Dagegen schien es mir geeignet, verschiedene Salze dieser Basen durch eine lösliche Base zu zersetzen.

Die richtige Wahl der Salze und der sie zu zersetzenden Basis ist aber von Wichtigkeit; denn die Salze müssen von möglichst constanter Zusammensetzung seyn, weder einen Ueberschufs von Säure oder Basis enthalten; ferner mufs die Zersetzung des Salzes durch die zu wählende Basis eine vollständige seyn, so dafs sich z. B. kein basisches Salz niederschlägt. Von allen Salzen dieser Basen sind nur die schwefelsauren diejenigen, welche am leichtesten sich rein darstellen lassen, und ich bestimmte mich defshalb für die Benutzung der schwefelsauren Salze für die vorliegende Untersuchung. Zur Zersetzung dieser Salze konnte man nun ein Alkali (Natron oder Kali) oder auch Baryt wählen. Bei der Zersetzung der schwefelsauren Salze die-

ser Basen in verdünnter Lösung mittelst Kali entsteht aber mitunter ein basisches Salz, wie es sich sehr deutlich beim Kupfer- und Kobaltsalz zeigt; anderseits konnte ich befürchten, dafs sich mit dem Oxyd etwas Kalisalz niederschlagen und das Resultat trügerisch machen würde.

Am geeignetesten für die Zersetzung der schwefelsauren Salze dieser Basen schien mir das Barythydrat; denn der Baryt bildet mit der Schwefelsäure des Salzes selbst eine unlösliche Verbindung und schlägt sich gleichzeitig mit der Basis des Salzes nieder, so dafs die Flüssigkeit nach der Zersetzung nur aus Wasser besteht. Dafs sich gleichzeitig mit der Basis niederschlagende Baryumsulphat verhindert das Aneinanderhaften der Molecüle der Basis, so dafs der Niederschlag ein sehr zartes Gemisch der beiden Körper wird und nicht das klumpige Ansehen besitzt wie der durch Kali oder Natron bewirkte Niederschlag oft zeigt. Auch schien mir der Umstand, dafs die Zersetzung schnell vor sich geht, indem sich Alles aus der Lösung niederschlägt, für die Genauigkeit von Bedeutung zu seyn.

Um aber den von den früheren Experimentatoren befolgten Weg zu prüfen, habe ich gleichzeitig für die ganze Reihe der genannten Basen die Zersetzung mit Kali durchgeführt, so dafs ich zwei Reihen parallele Resultate habe, von welchen die eine durch Zersetzung mittelst Baryt, die andere mittelst Kali erhalten ist. Eine Vergleichung der Resultate wird über diese beiden Methoden entscheiden.

12. Die Concentration meiner Lösungen war in allen Versuchen die von mir gewöhnlich angewandte, indem sowohl das schwefelsaure Salz als das Barythydrat für jedes Molecül 400 Molecüle Wasser enthielt, und die Kalilösung hatte dieselbe Concentration, d. h. es kamen 200 Mol. Wasser auf 1 Mol. Kalihydrat, weil dieses nur Aquivalent für ein halbes Molecül Baryt ist. Die Wassermenge betrug in allen Versuchen für jede der zu vermischenden Flüssigkeiten 450 Grm., so dafs die resultirende Wärme der Zersetzung eines Sechzehntel-Molecül entspricht. Das Detail der Versuche ist folgendes:

$(RSO^4Aq, BaOAq)$.

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
401	Mg	16°,8	17°,515	16°,740	17°,505	359^c	$\frac{1}{16}$	5840^c
			16,450	16,530	16,885	371		
402	Mn	18,0	17,675	18,085	18,570	638	$\frac{1}{16}$	10304
			17,650	17,910	18,470	638		
			17,928	17,375	18,355	656		
403	Ni	18,0	17,715	17,945	18,547	663	$\frac{1}{16}$	10628
			17,725	17,725	18,450	672		
			17,645	18,300	18,685	658		
404	Co	18,2	17,520	17,740	18,460	766	$\frac{1}{16}$	12224
			18,780	17,925	19,180	767		
			17,717	18,035	18,700	760		
405	Fe	18,5	18,028	18,000	18,840	763	$\frac{1}{16}$	12005
			18,475	18,255	19,165	741		
			18,200	18,110	18,963	747		
406	Cd	18,2	18,050	18,655	19,240	817	$\frac{1}{16}$	13076
			17,855	17,530	18,555	799		
			18,040	17,680	18,756	828		
			18,010	18,027	18,913	825		
407	Zn	17,3	16,335	16,935	17,545	837	$\frac{1}{16}$	13429
			16,500	16,780	17,555	843		
			17,120	17,045	17,990	838		
408	Cu	18,0	17,680	17,885	19,040	1155	$\frac{1}{16}$	18456
			17,840	17,725	19,035	1152		

Es ist in diesen Versuchen $a = b = 450$ Grm. und die übrigen Constanten sind die gewöhnlichen.

Subtrahiren wir nun die erhaltenen Werthe von der Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts, 36896^c, so resultirt *die Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze dieser Basen* in folgenden Zahlen

Magnesia	31056^c
Manganoxydul	26592
Nickeloxydul	26268
Kobaltoxydul	24672
Eisenoxydul	24892
Kadmiumoxyd	23824
Zinkoxyd	23468
Kupferoxyd	18440.

Diese Zahlen bieten beim ersten Anblick das interessante Phänomen, daſs die Neutralisationswärme der Magnesia sich genau derjenigen der Alkalien und alkalischen Erden anschlieſst, und das die übrigen Basen sich in Gruppen von je zwei ordnen: Mangan- und Nickeloxydul, Kobalt- und Eisenoxydul, Kadmium- und Zinkoxyd, welche Gruppirung auch mit ihrem chemischen Charakter gut zusammenstimmt.

13. Die Bestimmung der Neutralisationswärme dieser Basen mittelst Kalihydrat ist in den folgenden Versuchen enthalten.

$(R\,S\,O^4\,Aq,\ 2\,R\,O\,H\,Aq)$.

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
409	Mg	17°,8	18°,165 18,045	17°,505 18,040	17°,820 18,015	+ 1^c —12	$\frac{1}{16}$	— 88^c
410	Mn	18,0	18,238 18,090 17,620	18,035 18,090 17,835	18,460 18,415 18,050	308 308 305	$\frac{1}{16}$	+4912
411	Ni	18,0	18,228 18,100 17,678	17,560 17,745 18,850	18,238 18,282 18,112	327 341 332	$\frac{1}{16}$	5332
412	Co	18,2	17,960 17,550 18,155	17,968 17,800 17,840	18,355 18,070 18,385	368 370 366	$\frac{1}{16}$	5888
413	Fe	17,8	17,575 17,448 17,383	17,738 17,685 16,835	18,080 17,995 17,523	396 401 392	$\frac{1}{16}$	6340
414	Cd	18,2	17,522 17,882 17,460	18,430 18,312 17,600	18,455 18,572 18,000	444 442 439	$\frac{1}{16}$	7066
415	Zn	18,2	17,913 18,403	17,765 18,038	18,372 18,748	498 494	$\frac{1}{16}$	7936
416	Cu	18,2	18,345 17,732	17,882 17,570	18,945 18,490	771 776	$\frac{1}{16}$	12376

Die Wassermenge und die Constanten sind dieselben wie oben. Subtrahiren wir nun diese Zahlen von der Neutralisationswärme des schwefelsauren Kalis, 31288^c, so resultirt *die Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze dieser Basen* in folgenden Zahlen:

Magnesia	31376^c
Manganoxydul	26376
Nickeloxydul	25956
Kobaltoxydul	25400
Eisenoxydul	24948
Kadmiumoxyd	24222
Zinkoxyd	23352
Kupferoxyd	18912.

14. Wie ich schon oben mitgetheilt habe, darf man das durch Fällung mit Kali erhaltene Resultat nicht ohne weitere Kritik benutzen; denn in zwei Fällen, beim Kobalt- und Kupfersalz, bildet sich ein basischer Niederschlag, so dafs die Zersetzung nicht vollständig, und die Flüssigkeit ziemlich stark alkalisch wird. Da nun die Hauptquelle der Wärme bei der Reaction die Verbindung des Kalis mit der Schwefelsäure ist, so mufs bei der Bildung eines basischen Salzes eine geringere Wärmeentwickelung entstehen, wodurch dann bei Subtraction von der constanten Neutralisationswärme des schwefelsauren Kalis eine zu hohe Neutralisationswärme für die fraglichen Oxyde entsteht. Etwas ähnliches scheint der Fall zu seyn mit dem Kadmiumsalz, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Basis	Fällungsmittel Baryt	Kali	Differenz
Magnesia	31056^c	31376^c	+ 320^c
Manganoxydul	26592	26376	— 216
Nickeloxydul	26268	25956	— 312
Kobaltoxydul	24672	25400	+ 728
Eisenoxydul	24892	24948	+ 56
Kadmiumoxyd	23824	24222	+ 396
Zinkoxyd	23468	23352	— 116
Kupferoxyd	18440	18912	+ 472.

Die Differenz beträgt demnach für Kobaltoxydul 3 Proc., für Kadmiumoxyd 1,7 und für Kupferoxyd 2,6 Proc. der Neutralisationswärme und sind alle drei positiv. Die übrigen Differenzen betragen von 0,2 bis 1,2 Proc. bald positiv, bald negativ.

Als endgültiges Resultat werde ich nach dem oben Entwickelten das Mittel der beiden Beobachtungsreihen annehmen, mit Ausnahme derjenigen durch Fällung mit Kali für Kobalt, Kadmium und Kupfer erhaltenen Werthe, deren Neutralisationswärme deshalb nur aus der Barytfällung abgeleitet ist.

Bekanntlich existirt schon seit vielen Jahren eine Bestimmung der Neutralisationswärme dieser Basen in den Arbeiten von Favre und Silbermann. Die von ihnen benutzte Methode war Fällung der Basen mittelst Kali; die Zahlen sollten demnach mit der einen meiner Versuchsreihen direct vergleichbar seyn; da meine beiden Reihen verhältnifsmäfsig nur wenig differiren, werde ich die von mir als endgültig betrachteten Resultate mit den der genannten Forscher zusammenstellen, indem ich die Differenzen dieser Resultate von den meinigen angeben werde. Es ist dann

$$(\dot{R}H^2,\ H^2SO^4Aq).$$

R	Thomsen	Favre und Silbermann Differenz
Mg	31216^c	— 2336
Mn	26484	— 2334
Ni	26112	— 2248
Co	24672	— 1112
Fe	24920	— 3176
Cd	23824	— 3344
Zn	23410	— 2500
Cu	18440	— 3000.

Die Angaben von Favre und Silbermann differiren demnach von den meinigen um $4\frac{1}{2}$ bis 16 Proc. der Neutralisationswärme, ähnliche Differenzen, wie ich sie schon früher für die Neutralisationswärme der Alkalien nachgewiesen habe. Nun trifft aber das sehr bezeichnende Verhalten

ein, dafs, während die von jenen Forschern bestimmte Neutralisationswärme für die in Wasser löslichen Basen Natron, Kali und Ammoniak, auf Schwefelsäure, Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure bezogen, um ein Bedeutendes (bis 14 Proc.) *zu hoch* ausgefallen ist (siehe oben in §. 7), im Gegentheil die Neutralisationswärme der in Wasser unlöslichen Basen der Magnesiareihe von den genannten Forschern um fast dieselbe Differenz *zu niedrig* gefunden worden ist. Diese anscheinend widersprechenden Phänomene stehen aber in genauem Zusammenhang mit einander und bestätigen das von mir oben, wie auch schon früher (Ber. chem. Ges. II, 701) ausgesprochene Urtheil, dafs *das Quecksilbercalorimeter alle directen Bestimmungen absolut zu hoch (die negativen Werthe demnach numerisch zu klein) angegeben hat.* Die Neutralisationswärme der löslichen Basen ist nämlich direct bestimmt worden, sie fällt demnach zu hoch aus; die der unlöslichen Basen ist dagegen indirect bestimmt worden; und die Wärmeentwickelung bei der Zersetzung der schwefelsauren Salze mittelst Kali ist das directe Resultat der Untersuchung und ist ebenfalls zu hoch ausgefallen, weil die Neutralisationswärme dieser Basen durch Subtraction der letztgenannten, zu hoch bestimmten Gröfsen von der Neutralisationswärme des Kalis erhalten wurden, und eben die Neutralisationswärme des schwefelsauren Kalis (und Natrons) nicht so stark differirt wie die übrigen Bestimmungen dieser Forscher (siehe oben §. 7). Entscheidend für die Ungenauigkeit der genannten Versuche mit dem Quecksilbercalorimeter ist meine Bestimmung der Zersetzung der schwefelsauren Magnesia mittelst Kali; wären die von Favre und Silbermann bestimmten Neutralisationswärmen für die schwefelsauren Salze des Kali und der Magnesia genau, so müfste bei der Zersetzung der schwefelsauren Magnesia mittelst Kalihydrat eine Wärmeentwicklung von 3286^c eintreten, während ich — 88^c gefunden habe; während ich eine Temperaturveränderung von nur 0,006 Grad gefunden habe, sollte nach den Zahlen jener Forscher eine Aenderung von 0,228 Grad eintreten! Mir ist es ganz klar, dafs der

Gebrauch des Quecksilbercalorimeters die Wissenschaft mit vielen höchst ungenauen Zahlen beschwert hat.

Mit den älteren Versuchen von Th. Andrews lassen sich meine Zahlen nicht vergleichen, weil Er seine Versuche mit wasserfreien Basen angestellt hat.

15. *Die Neutralisationswärme der Magnesia ist ebenso grofs wie die der Alkalien und alkalischen Erden*, während sie die der übrigen Basen und selbst des Ammoniaks bedeutend übersteigt. Dieses ist ein ferneres Argument für *die Stellung der Magnesia zwischen den alkalischen Erden.* Freilich ist die Magnesia unlöslich in Wasser, aber man wird sich erinnern, dafs die Löslichkeit der alkalischen Erden mit der Atomzahl steigt; sie ist am kleinsten für Kalk, am gröfsten für Baryt; nun ist aber Mg = 24, Ca = 40, Sr = 88 und Ba = 136, und die Unlöslichkeit des Magnesiumhydrats wird demnach eine Regelmäfsigkeit anstatt einer Anomalie. Ferner bildet das Magnium ein in Wasser lösliches Sulphohydrat $Mg . S^2 H^2$, das, wie ich (Ber. chem. Ges. II, 192) besprochen habe, sich leicht durch doppelte Zersetzung von Baryumsulphhydrat mit schwefelsaurer Magnesia rein darstellen läfst; auch hierdurch schliefst sich das Magnium dem Calcium an. Auf die Neutralisationswärme der anderen Basen dieser Gruppe werde ich am Schlusse dieser Abhandlung zurückkommen.

16. Um *die Wärmeentwickelung bei der Neutralisation dieser Basen mit Chlorwasserstoffsäure* zu bestimmen, habe ich die schwefelsauren Salze mittelst Chlorbaryum zersetzt. Die Concentration und die Quantität der benutzten Flüssigkeiten war dieselbe wie in den übrigen Versuchen. Das Detail ist folgendes.

$(BaCl^2 Aq, RSO^4 Aq)$.

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
417	Mg	18,1	18°,178	17°,920	18°,420	351c	1/16	5600c
			18,285	17,878	18,450	349		
418	Mn	19,2	18,938	18,800	19,240	350	1/16	5600
			18,945	18,655	19,170	350		
419	Co	18,2	17,820	18,455	18,520	357	1/16	5688
			17,945	18,200	18,450	354		
420	Cd	19,2	18,835	19,028	19,310	356	1/16	5683
			18,838	18,887	19,240	355		
421	Zn	18,0	18,218	18,175	18,565	348	1/16	5504
			18,227	17,985	18,465	340		
422	Cu	18,0	18,200	18,314	18,630	351	1/16	5616
			18,135	18,200	18,540	351		

Es ist in diesen Versuchen $a = b = 450$ Grm. und die Constanten sind die gewöhnlichen.

Werden die hier gewonnenen Zahlen von 9112c, welches die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts und des Chlorbaryums ist, subtrahirt, so erhält man die Differenz der Neutralisationswärme der schwefelsauren und chlorwasserstoffsauren Salze dieser Basen. Schon seit langer Zeit habe ich *diese Differenz nach der Methode der partiellen Zersetzung bestimmt* (siehe diese Annalen Bd. 138 S. 504) und ich werde nun die beiden Resultate mit einander vergleichen.

$$(\dot{R}\dot{H}_2, H^2SO^4 Aq) - (\dot{R}\dot{H}_2, 2HCl Aq).$$

R	partielle Zersetzung	doppelte Zersetzung	Differenz
Mg	3522c	3512c	— 10
Mn	3584	3512	— 72
Ni	3514	—	—
Co	3588	3424	—164
Fe	3588	—	—
Cd	—	3429	—
Zn	3588	3608	+ 20
Cu	3544	3496	— 48

Die Uebereinstimmung der nach diesen beiden ganz verschiedenen Methoden bestimmten Werthe ist sehr befriedigend, denn die gröfste Abweichung (beim Kobalt) beträgt nur 6 bis 7 pro Mille der Neutralisationswärme des schwefelsauren Kobalts 24672^c.

Da nun das Mittel der ersten Reihe 3561^c und dasjenige der zweiten 3497^c ist, kann man mit Recht *das Mittel dieser beiden Zahlen oder* 3529^c *als die constante Differenz zwischen der Neutralisationswärme der schwefelsauren und chlorwasserstoffsauren Salzen der Basen der Magnesiareihe ansehen, denn die gröfste in beiden Versuchsreihen gefundene Abweichung von diesem Mittel beträgt nur 4 pro Mille*; für mehrere in diese Gruppe gehörigen Metalle sind die Atomzahlen selbst kaum mit derselben Genauigkeit bestimmt.

In der folgenden Tabelle werde ich nun die auf diese Weise von mir bestimmte Neutralisationswärme dieser Basen, auf Chlorwasserstoff bezogen, zusammenstellen und gleichzeitig die Abweichungen der von Favre und Silbermann gemachten Bestimmungen von den meinigen angeben:

$(\dot{R}\dot{H}_2, 2HClAq)$

R	Thomsen	Favre und Silbermann Differenz
Mg	27687^c	— 1247
Mn	22955	— 485
Ni	22583	— 1758
Co	21143	— 395
Fe	21391	— 1735
Cd	20295	— 4077
Zn	19881	— 3267
Cu	14911	— 2079.

Die Abweichungen sind demnach sehr bedeutend; für Kadmium beträgt sie gar 20 Proc. Wie für die schwefelsauren Salze ist auch hier die Bestimmung von Favre und Silbermann zu niedrig.

17. Wie ich schon oben entwickelt habe, schliefst sich die Magnesia den alkalischen Erden an, und es ist demnach angemessen anzunehmen, dafs auch bei diesen dieselbe Differenz zwischen der Neutralisationswärme der schwefelsauren und salzsauren Salze wie bei jener besteht. Diese Differenz direct aus den Neutralisations-Versuchen des Strontian- und Kalkwassers abzuleiten, ist nicht angemessen; denn wegen der geringen Concentration dieser Lösungen, welche nur gestattet $\frac{1}{60}$ bis $\frac{1}{100}$ Molecül für jeden Versuch zu verwenden, kann leicht ein Fehler von 1 bis 2 Proc. in diesen Bestimmungen eintreten; die Differenzen betragen 3080 und 3240^c, während das obige Mittel 3529^c ist, aber schon 1 Proc. der Neutralisationswärme ist in diesen Fällen 300^c. Es scheint mir defshalb weit natürlicher die für die Magnesiareihe gefundene mit der für die Magnesia selbst sehr gut übereinstimmende Differenz von 3529^c als auch für die alkalischen Erden gültig anzunehmen. Unter dieser Voraussetzung können wir die Neutralisationsawärme des schwefelsauren Baryts ohne Niederschlag aus derjenigen des Chlorbaryum, welche Bestimmung die normale Genauigkeit besitzt, berechnen; sie wird

$$27784^c + 3529^c = 31313^c.$$

Diese Gröfse stimmt nun ganz mit der Neutralisationswärme der Alkalien und alkalischen Erden überein. *Die Präcipitationswärme des schwefelsauren Baryts* wird dann die Neutralisationswärme mit Niederschlag minus derjenigen ohne Niederschlag oder

$$36896^c - 31313^c = 5583^c.$$

Im Paragraph 9 habe ich gezeigt, dafs die Differenz der Präcipitationswärme des Baryum- und Strontiumsulphats etwa 5540^c seyn muss, woraus dann folgt, dafs diejenige des Strontiumsulphats gleich Null ist, ebenso wie diejenige des wasserhaltigen Kalksulphats. Dagegen würde die Ausscheidung des Kalksulphats als wasserfreies Salz mit einer Wärmeabsorption begleitet seyn, denn beim Löschen dieses Salzes mit Wasser entwickelt sich Wärme, und ebenso löst sich das wasserfreie Magniumsulphat mit bedeutender

Wärmeentwickelung. Ueber die beiden letzten Processe liegen einige ältere Versuche von Hess und Graham vor, und wir können daher nun die Wärmetönung für alle vier wasserfreie Sulphate der alkalischen Erde in Zahlen angeben; es wird

$$(BaSO^4, Aq) = -\ 5583^c \quad (SrSO^4, Aq) = 0 \quad \text{(Thomsen)}$$
$$(CaSO^4, Aq) = +\ 2960 \quad \text{(Hess)}$$
$$(MgSO^4, Aq) = +\ 17320 \quad \text{(Graham).}$$

Die Zahlen sind in mehrfacher Beziehung interessant; denn erstens zeigen sie, dafs die Affinität zum Wasser mit der abnehmenden Molecülzahl steigt; sie ist negativ für das Baryumsulphat, Null für das Strontiumsulphat, positiv für die beiden übrigen, so dafs Baryumsulphat sich unter Wärmeabsorption in Wasser lösen würde, wenn es löslich wäre, Kalium- und Magniumsulphat (wasserfreies) dagegen unter Wärmeentwickelung. Ferner steigt die Löslichkeit dieser Salze mit der Affinität zum Wasser, die beim Kalium- und Magniumsulphat so grofs wird, dafs die Salze wasserhaltig auskrystallisiren. Endlich ist die Differenz der Werthe für Baryum- und Kaliumsulphat, 8543^c, sehr nahe die Hälfte des für Magniumsulphat gefundenen Werthes $2:8660^c$, was doch vielleicht mehr als ein Zufall betrachtet werden mufs.

Die Präcipitationswärme der Sulphate der Alkalien zeigt ein, dem oben besprochenen, ganz analoges Phänomen; aber derartige Bestimmungen gehören in einen ferneren Abschnitt meiner Arbeiten; hier habe ich nur die besprochenen Salze betrachtet und die Neutralisationswärme des Baryumsulphats mit den übrigen in Harmonie bringen zu können.

18. *Die Neutralisationswärme der salpetersauren Salze habe* ich nur für Magnium, Kadmium und Kupfer untersucht; da diese drei Salze eine so grofse Uebereinstimmung mit den entsprechenden Chlorverbindungen zeigen, ist es völlig angemessen, das für jene gefundene Verhalten auch als für diese gültig zu betrachten. Die Bestimmung geschah durch Zersetzung der salpetersauren Salze mittelst der fraglichen schwefelsauren Salze auf dieselbe Weise wie schon öfters besprochen. Das Detail der Versuche ist folgendes:

$(BaN^2O^6 Aq, RSO^4 Aq)$

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
423	Mg	18°,5	18°,520 18,080	18°,628 18,465	18°,900 18,602	307^c 310	$\frac{1}{16}$	4936^c
424	Cd	18,5	18,340 18,620	18,448 18,367	18,735 18,830	322 319	$\frac{1}{16}$	5128
425	Cu	18,4	18,638 18,622	18,305 18,218	18,805 18,755	318 317	$\frac{1}{16}$	5080

Die Constanten sind die gewöhnlichen. Werden diese Werthe von der Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren und salpetersauren Baryts (No. 357 und 381) $36896^c - 28264^c = 8632^c$ abgezogen, so resultirt die Differenz der Neutralisationswärme der schwefelsauren und salpetersauren Salze dieser Basen, bezugsweise 3696, 3504 und 3552^c. Das Mittel aus diesen drei Bestimmungen ist 3581^c; die gröfste Abweichung vom Mittel zeigt sich bei Magnesia, wo es 4 pro Mille der Neutralisationswärme beträgt. Wir können demnach ohne merklichen Fehler die Neutralisationswärme der salpetersauren Salze um 3581^c geringer als diejenige der schwefelsauren Salze setzen, und wir erhalten dann für die Neutralisationswärme der salpetersauren Salze folgende Gröfsen, denen ich zur Vergleichung mit den Bestimmungen von Favre und Silbermann die Differenz dieser von den meinigen beifüge.

$(RH_2, 2KNO_3 Aq)$.

R	Thomsen	Favre und Silbermann Differenz
Mg	27635^c	— 1955^c
Mn	22903	— 1203
Ni	22531	— 1631
Co	21091	— 1179
Fe	21339	— 2033
Cd	20243	— 4017
Zn	19829	— 3183
Cu	14859	— 2059.

Die Resultate der genannten Forscher zeigen ebenfalls hier eine starke negative Differenz. Die Neutralisationswärme habe ich freilich nur für drei dieser acht Salze bestimmt, da aber die Untersuchung über die Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure eine constante Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Chlorverbindungen und der schwefelsauren Salze zeigte, eine Differenz, die der obigen fast gleich ist, und da auch für andere Säuren, wie die Aetherschwefelsäure und die Essigsäure, dasselbe Resultat sich herausstellt, so kann man mit vollem Rechte den Schlufs ziehen, dafs *die Salze der Magnesiabasen isodyname Reihen bilden*, für welche diese constante Differenz eine nothwendige Consequenz ist (siehe diese Annalen Bd. 88, S. 356).

19. Auch für die *Aetherschwefelsäure* habe ich Bestimmungen mit diesen Basen gemacht und dafür die Kobalt- und Kupfersalze benutzt, die ich mit aetherschwefelsaurem Baryt zersetzt habe.

$$(\text{Ba}\,\text{C}^4\,\text{H}^{10}\,\text{S}^2\,\text{O}^8\,\text{Aq},\ \text{R}\,\text{S}\,\text{O}^4\,\text{Aq})$$

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
426	Co	17°,9	17°,565	17°,875	18°,030	241c	$\frac{1}{24}$	5784c
427	Cu	17,9	17,920	17,600	17,960	239	$\frac{1}{24}$	5736

Es ist in diesen Versuchen $a = 300$ und $b = 600$ Grm., die übrigen Constanten sind aber die gewöhnlichen. Nun ist aber nach den Versuch No. 391 die Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren und des aetherschwefelsauren Baryts 9336c. Ziehen wir von dieser Gröfse die durch die Versuche gefundenen Werthe ab, so resultirt die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des schwefelsauren und aetherschwefelsauren Salzes der fraglichen Basis, für Kobalt 3552c und für Kupfer 3600c; das Mittel dieser beiden Bestimmungen ist 3576c und derjenigen für die Salpetersäure und Chlorwasserstoff gefundenen analogen Differenzen 3581 und 3529c vollkommen gleich. Es resultirt

demnach, dafs *die Chlorwasserstoffsäure, die Salpetersäure und die Aetherschwefelsäure mit derselben Basis der Magnesiareihe, so genau dieselbe Wärmemenge giebt, wie es durch den Versuch zu ermitteln, möglich ist.*

20. Ueber die *Unterschwefelsäure* habe ich ebenfalls zwei Versuche angestellt und das *Magnium-* und *Kadmiumsalz* gewählt. Die Versuche sind die folgenden, in welchen die Constanten die gewöhnlichen sind.

(BaS^2O^6Aq, RSO^4Aq).

No.	*R*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	$\frac{r}{s}$
428	Mg	19°,2	19°,312	18°,700	19°,365	341c	$\frac{1}{16}$	5456c
429	Cd	19,0	18,612	18,785	19,070	350	$\frac{1}{16}$	5600

Da nun nach dem Versuche No. 392 die Differenz zwischen der Neutralisationswärme des schwefelsauren und unterschwefelsauren Baryt 9136c beträgt, erhalten wir durch Subtraction der in den Versuchen No. 428 und 429 erhaltenen Resultate von 9136c die Differenz zwischen der Neutralisationswärme der schwefelsauren und unterschwefelsauren Salze der beiden Basen oder 3680 und 3456c. Das Mittel dieser beiden Zahlen ist 3568c, während die ähnliche Differenz für die chlorwasserstoffsauren, salpetersauren und aetherschwefelsauren Salze 3529, 3581 und 3576c beträgt, und es resultirt demnach ganz evident, dafs *alle vier Säuren, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Unterschwefelsäure und Aetherschwefelsäure, mit derselben Basis der Magnesiareihe dieselbe Wärmemenge bei der Neutralisation geben.*

21. Mit der *Chlorsäure* habe ich nur eine Bestimmung gemacht, nämlich für das *Kupfersalz.* Der Versuch ist folgender:

($BaCl^2O^6Aq$, RSO^4Aq).

No.	*R*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	$\frac{r}{s}$
430	Cu	18°,9	18°,955 18,752	18°,650 18,800	19°,090 19,095	300c 295	$\frac{1}{20}$	5950c

Es ist in diesen Versuchen $a = 360$ und $b = 540$ Grm., die übrigen Constanten sind aber wie gewöhnlich. Nach dem Versuch No. 390 ist die Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren und chlorsauren Baryts 8840^c, und diejenige zwischen der Neutralisationswärme der entsprechenden Kupfersalze beträgt demnach $8840 - 5950^c = 2890^c$; die Differenz ist hier wie auch für die Barytsalze kleiner als wir sie für die entsprechenden Salze der eben besprochenen Säuren gefunden haben, oder mit anderen Worten ausgedrückt, die Neutralisationswärme für das chlorsaure Kupferoxyd ist gröfser als diejenige der Kupfersalze mit den besprochenen Säuren; es ist nämlich

$$(\text{Cu}H_2, H^2 Cl^2 \Theta^6 Aq) = 18440 - 2890 = 15550^c.$$

22. Die Neutralisationswärme *der essigsauren Salze* habe ich etwas umständlicher untersucht, von der Magnesiareihe aber auch nur zwei Salze vorgenommen, nämlich das *Zink-* und das *Kupfersalz*; gleichzeitig habe ich auch die Neutralisationswärme des Kupfersalzes durch Zersetzung mit Barytwasser bestimmt, um eine Controle für meine Bestimmungen zu haben; ferner habe ich auch aus diesem Grunde das schwefelsaure Natron und Kali mit essigsaurem Baryt gefällt, wodurch die schon vor Jahren von mir bestimmte Neutralisationswärme der Natronsalze controlirt und eine Continuität mit den eben besprochenen Versuchen erreicht wird. Das Detail der Versuche ist folgendes:

$$(Ba\,\text{C}^4 H^6 \Theta^4 Aq, R\,\text{S}\,\Theta^4 Aq).$$

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
431	Na^2	18°,2	18°,002	18°,145	18°,320	210^c	$\frac{1}{24}$	5040^c
432	K^2	18,2	18,240	18,028	18,325	214	$\frac{1}{24}$	5136
433	Zn	18,2	18,037	17,955	18,185	192	$\frac{1}{24}$	4608
434	Cu	18,2	18,175	17,800	18,115	182	$\frac{1}{24}$	4368

Es ist in diesen Versuchen $a = 300$ und $b = 600$ Grm.; die übrigen Gonstanten sind die gewöhnlichen. Da nun nach Versuch No. 393 die Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren und essigsauren Baryts 9992^c beträgt, wird die entsprechende Differenz für die fraglichen Basen 4952, 4856, 5484 und 5624^c; und subtrahiren wir diese Gröſsen von der Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze, wie ich sie oben gegeben habe, so resultirt *die Neutralisationswärme des essigsauren Salzes*, nämlich für

Natron	26426^c
Kali	26432
Zinkoxyd	18026
Kupferoxyd	12816.

Von diesen Zahlen kann ich nur zwei controliren; erstens habe ich schon früher die Neutralisationswärme des essigsauren Natrons im No. 197 direct bestimmt (Bd. 140 S. 507) und 26310^c gefunden, oder um 4 pro Mille nahe dieselbe Zahl wie hier durch die doppelte Zersetzung; und zweitens habe ich im folgenden Versuch die Neutralisationswärme der Kupfersalze durch Zersetzung mit Baryt bestimmt.

($\text{Cu} \text{C}^4 \text{H}^6 \Theta^4 \text{Aq}, \text{Ba} \text{Aq}$)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
435	450^{gr}	19°,5	18°,700 18,685	19°,060 19,037	19°,833 19,820	877^c 882	$\frac{1}{16}$	14072^c

Nun ist aber die Neutralisationswärme des essigsauren Baryts nach No. 197 und 393 gleich 26904, und es wird demnach die Neutralisationswärme des essigsauren Kupferoxyds 26904 — 14072^c = 12832^c oder genau dieselbe Zahl wie oben.

Vergleichen wir nun hiermit die von Favre und Silbermann bestimmten Werthe.

(R Aq, $2C^2H^4O^2$ Aq)

R	Thomsen	Favre und Silbermann	Differenz
Na^2O	26426 26310	27200c	+ 832c
K^2O	26432	27946	+1514
ZnO	18026	15440	—2586
Cu	12816 12832	10528	—2296

Hier haben wir denn ganz dasselbe Phänomen, wie ich es schon mehrmals gelegentlich der schwefelsauren, salzsauren und salpetersauren Salze besprochen habe, dafs nämlich die von Favre und Silbermann bestimmten Neutralisationswärmen für die löslichen Basen zu hoch und für die unlöslichen Basen zu niedrig bestimmt worden sind, und dafs die Fehler bis 20 Proc. der Neutralisationswärme betragen können.

Für die essigsauren Salze der Magnesiareihe können wir nach dem oben Entwickelten die Neutralisationswärme 5504c kleiner als diejenigen der entsprechenden schwefelsauren Salze annehmen.

---

23. Aus der vorliegenden Untersuchung über die Basen der Magnesiareihe geht nun hervor, dafs *die Neutralisationsphänomene dieser Basen von sehr einfacher Art sind; zwar geben die verschiedenen Basen bei der Neutralisation mit derselben Säure eine ungleichgrofse Wärmeentwicklung, aber die Differenzen der Wärmeentwickelung, welche bei der Neutralisation mit verschiedenen Säuren, deren Salze in Wasser löslich sind, entstehen, sind für alle Glieder der Reihe dieselben.* Es genügt demnach um die Neutralisationswärme dieser Basen zu kennen, nur die Neutralisationswärme einer Reihe von Salzen, wie diejenigen der schwefelsauren Salze, für welche sie für 1 Molecül

Magnesia	31216^c
Manganoxydul	26484
Nickeloxydul	26112
Eisenoxydul	34920
Kobaltoxydul	24672
Kadmiumoxyd	23824
Zinkoxyd	23410
Kupferoxyd	18440

beträgt, zu kennen, um aus der für jede Säure constanten Differenz die Neutralisationswärme für eine andere Säure zu berechnen. Nun zeigt sich ferner, dafs *diese Differenz für verschiedene Säuren gleich grofs ist, wie für die Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Unterschwefelsäure und Aetherschwefelsäure,* für welche die Neutralisationswärme im Mittel 3563^c geringer ist als diejenige der Schwefelsäure, mit einer Abweichung von 1 bis 2 pro Mille der Neutralisationswärme; für die *Chlorsäure* habe ich die Differenz 2890^c gefunden. Subtrahirt man diese Zahlen von der Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze, so resultirt die der genannten Säuren. Es zeigt dieses einfache Verhalten, dafs die Salze der Magnesiareihe, welche dieselben Säuren enthalten, isodyname Körper sind, denn *die constanten Differenzen sind einfache Consequenzen der Isodynamik* (Vergl. diese Annalen Bd. 88 S. 356). Wenn ich später sämmtliche Phänomene der Netralisation vom allgemeinen Standpunkte aus discutiren werde, werde ich auch auf diese Phänomene zurückkommen.

(Schlufs im nächsten Heft.)

III. *Ueber ein neues Manometer zur Messung hoher Gasdrucke; von Hrn. V. Regnault.*

(*Arch. d. sciences phys. Avril* 1871.)

Das beste Manometer zur Messung hoher Gasdrucke ist ohne Widerrede das Quecksilbermanometer mit freier Luft. Allein es kann nur aufgestellt werden in einem Gebäude, welches eine sehr hohe, lothrechte und freie Wand darbietet und überdieſs erfordert es specielle Vorrichtungen, um an allen Punkten der langen Glassäule, die aus hermetisch zusammengefügten Stücken besteht, das Quecksilberniveau beobachten zu können. Es ist also ein sehr kostspieliger Apparat und selten trifft man in einem Laboratorium die Bedingung, die zu seiner Errichtung nöthig sind.

Das Manometer mit comprimirter Luft, sey es nun aus Glasröhren zusammengesetzt oder sey es ganz metallen und beruhe auf Gestaltveränderungen, welche hohle Metallspiralen durch die Veränderungen der Spannkraft der darin eingeschlossenen Luft erleiden, sind nicht empfindlich genug. Ihre Anwendung ist gefährlich, weil sie häufig in Unordnung gerathen, was man selten entdeckt, wenn man nicht Mittel der Controle besitzt.

In den *Mém. de l'Acad. des Sciences, T.* XXXI, *p.* 580, habe ich ein neues Gasmanometer kurz beschrieben, welches gestattet, die höchsten Drucke mit groſser Genauigkeit und constanter Empfindlichkeit zu beobachten. Dasselbe trägt in sich die nöthigen Mittel, um so oft man will die Genauigkeit zu prüfen; es ist wenig kostspielig und kann überall leicht aufgestellt werden. Da ich glaube, daſs es den Physikern und Chemikern von groſsem Nutzen seyn kann, so halte ich es nicht für unnütz, dasselbe hier vollständig zu beschreiben.

Fig. 6 Taf. IV ist eine Abbildung desselben. Es besteht aus einem Messingrohr *AB* von 5^{mm} innerem Durch-

ärischen Druck; man hat dann ein
ckt durch

$$(V + W)\,d\,\frac{1}{1+\alpha t}\cdot\frac{H}{760}$$

Nun treibe man durch Einfüllung
ie Röhre FG eine Portion Luft in die m
is dieselbe in der Röhre DE nur noch
v' einnimmt, das jedoch den Druck-Ueb
sen erlaubt. Das Gewicht der Luft wird
durch

$$(V + v')\,d\,.\,\frac{1}{1+\alpha t}\cdot\frac{H+}{7}$$

woraus

$$V = \frac{vH - v'(H + h'}{h'}$$

Die Drucküberschüsse h', welche ma
durch die Höhe der Röhre FG begr nz
Versuchsreihe giebt neue Werthe von V,
denen der ersten Reihe vergleichen, u d s
lung der Genauigkeit des Instrumentes an
Die metrischen Scalen der beide g
des Manometers sind unabhängig von ein
also den Höhenunterschied der Nullp unk
aufsuchen. Diefs geschieht leicht, inde m m
ter, wenn beide Röhren unter dem Druck
stehen, bis zu verschiedenen Höhen mit Q
und die entsprechenden Theilstriche notirt,
Quecksilberkuppen stehen bleiben. Man ve
durch die relative Genauigkeit beider Scalen
menen Parallelismus und hat nöthigenfalls
aus einem unvollkommenen Parallelismus
Fehler zu berichtigen.

Ich habe hier die Abweichung der atmosp
vom Mariotte'schen Gesetz vernachlässigt,
leicht die dafür nöthige Berichtigung mittelst
gegebenen Tafeln (*Mém. de l'Acad. des Scien*
p. 420) anzubringen.

Ich habe auch angenommen, dafs die Verän
ren Drucks keine wahrnehmbare V

liquеficirbar sind. Es wäre wü[illegible]
Chemiker solche Bestimmungen an[illegible]
gefundenen, sehr flüchtigen Substanzen[illegible]
Genf, 20. März 1871.

V. *Untersuchung über die el[illegible] Kräfte beim Contact verschiedene[illegible] über die Veränderung dieser [illegible] Wärme; von E. Edl[illegible]*

(Vorgetragen in der K. Akad. der Wiss. zu Stock[illegible] 1870, und mitgetheilt vom Hrn. [illegible]

---

§. 1.

Um die Entstehung des galvanischen S[illegible]rom[illegible] haben sich zwei wesentlich von einand[illegible]r ve[illegible] sichten geltend gemacht. Volta selbs[illegible], de[illegible] galvanischen Säule, nahm an, dafs die [illegible] Ber[illegible] heterogenen Metalle, auch wenn diese [illegible] Körp[illegible] mische Wirkung aufeinander ausübten [illegible] wäre, eine Elektricitäts-Entwicklung [illegible] *allein* [illegible]hervor[illegible] Die chemische Verwandtschaft der K[illegible]örper, [illegible] gegenseitige Berührung der Strom en[illegible]stand, [illegible] Ansicht nach, keine oder eine nur h[illegible]öchst u[illegible] Bedeutung in elektromotorischer Hi[illegible]sicht. [illegible] Annahme gründete Volta hauptsächl[illegible]ch auf [illegible] nannten Fundamental-Versuche, dur[illegible]h welch[illegible] wollte, dafs zwei in chemischer Hinsi[illegible]ht zu ein[illegible] ferente Metalle beim gegenseitigen Co[illegible]tacte ein[illegible] Vertheilung hervorbringen, so dafs das [illegible] eine posit[illegible] andere negativ elektrisch werde. Die[illegible]s ist die [illegible] Contact-Theorie, welche ziemlich un[illegible]verändert b[illegible] sere Zeit von Vielen als die richtige [illegible]angenomme[illegible]

-lässige Beweise dafür, dafs eine elek
gegenseitigen Contact der Metalle ni
mufs also zugeben, dafs auf dem W
fe des Elektroskops diese Frage ins
suchte, dieselbe bis jetzt noch ungelös
Inzwischen hat man in den von Pe
lvanischen Abhühlungs- und Erwärm
ne unzweideutige Antwort auf die Fra
ner elektromotorischen Kraft beim C
Ietallen erhalten. Wie bekannt, fand Pe
in galvanischer Strom die Contact-St
erschiedenen Metallen durchläuft, diese
ung des Stromes entweder erwärmt o
Geht der Strom in der einen Richtun
wirkliche Wärme-Production, und ge
setzter Richtung, findet eine Absorptio
Man hat auf experimentellem Wege
Temperatur-Variationen, welche hiedur
stelle entstehen, proportional sind der
Hülfe der mechanischen Wärme-Theor ie u
kannten Sätzen der Elektricitätslehre ha e ich
hergehenden Aufsatz [2]) bewiesen, dafs die
Phänomene sich mit grofser Leichtigk eit e
wenn man annimmt, dafs auf der Contact-S
den beiden Metallen eine elektromotorische
den sey. Geht der galvanische Strom in derse
wie der, welcher durch diese elektromotorisc
ursacht wird, so entsteht eine Abkühlung auf
stelle, im entgegengesetzten Falle aber eine
Erhöhung. Der Beweis legt überdiefs an d
die producirten oder absorbirten Wärmemeng
nal den elektromotorischen Kräften, also in

1) Wiedemann. Die Lehre vom Galvanismus und Er
Bd. 2 S. 849.

2) *Oefversigt af K. Vetenskaps-Akads. Förh.* 1869 p.
Annalen Bd, 137, S. 474. *Arch. des sciences phys.*
p. 214.

unmöglich verschwinden, ohne dafs
re oder eine innere mechanische
ne dann das *mechanische* Aequivalent
n Wärme ist, oder dafs sie in eine
regung übergeht. Die mechanische Ar
Contact-Stelle als Aequivalent für di
ärme aufkommen sollte, würde nicht
in einer vermehrten Disgregation
er es giebt keine Gründe, die dafür
lche Veränderung stattfinde. Vielmehr
egenbeweise dafür, dafs keine Veränd
regation entsteht. Die thermo-elektrisch
act zweier verschiedenen Metalle ist ih
ohem Grade von dem Molecular-Zus
bhängig. Erleidet dieser Zustand irgend ei
wie z. B. durch Ausdehnung oder Zusamme
so wird auch die elektromotorische Kra
wissen wir, dafs, wenn man die eine Löthstel
elektrischen Ringes erwärmt, bei einer besti
ratur-Differenz zwischen den Löthstellen e
einer gewissen Gröfse entsteht, welcher sich
stant erhält, als die Temperaturen der Löth
ändert bleiben. Wenn nun die Metalle an
Contact-Stelle, wo Wärme absorbirt wird, e
Veränderung erlitten, so würde der Strom dies
Veränderung halber keine constante Gröfse
können. Da letzteres jedoch der Fall ist, so
keine sichtbare Molecular-Veränderung statt
halb mufs man, um eine genügende Erklärung
schwindens der Wärme zu geben, annehmen,
in eine andere Bewegungsform übergegangen
allen solchen, die wir kennen, ist die Elektric
zige, welche hier in Betracht kommen kann.

Die Beweisführung, welche ich in dem citirt
über das Vorhandenseyn einer elektromotoris
beim Contact der Metalle gegeben, gründet sich
irgend eine hypothetische Annahme, sondern

hemisch auf einander einwirken, so
dem Zusammenstofsen eine chem
Partikel werden attrahirt und verl
e lebendige Kraft, und auf diese Weise
glich Material zur Bildung eines galv.
lange die chemische Thätigkeit fortda
endige Kraft, die beim gegenseitigen
el bei ihrem Zusammenstofsen verlore
aterial, woraus ein galvanischer Strom
önnte, so wäre der nun dargestellte B
chtig, und es würde durchaus unmögli
Contact von chemisch indifferenten Körp
chen Strom von längerer Dauer her
Aber das Material für die galvanische
nicht durch die beim Zusammenstofsen
rene lebendige Kraft geschaffen. Die P
tier'schen Versuche ergiebt, dafs es
Elektricität verwandelt wird. Deshalb
führte Behauptung hinsichtlich des Vo
elektromotorischen Kraft beim Contact
indifferenten Körpern nicht beweisend.

Es ist erwiesen, dafs bei gleicher Strom
den Peltier'schen Versuchen absorbirten
ten Wärmemengen proportional den auf den
len befindlichen elektromotorischen Kräften si
erhält man durch Messung dieser Wärmemen
tives Maafs für die in Frage stehenden elekt
Kräfte. Nachfolgend werde ich meine Versu
die elektromotorischen Kräfte beim Contact
tallen experimentell zu messen. Die Untersuc
zur Aufklärung dieses Gegenstandes schon au
bekannt gemacht habe [1]), darf nur als eine vorb
trachtet werden. Aufser dafs die angewandte Un
Methode nicht empfindlich genug war, um die
elektromotorischen Kräfte zu messen, fand sich

1) *Oefversigt af K. V. Ak. Förhandl. för* 1870, p. 3.
Bd. 140, S. 435.

eht auf der Contact-Stelle eine Produc
on von Wärme, welche proportional is
orischen Kraft der Contact-Stelle und
Die erste Wärmequelle ist im Allgemeinen
die Metalldrähte, welche einen grofsen Leitu
haben, bedeutend stärker als die letztere, u
liefs schneller mit der Stromstärke zu.
Stromstärke während eines Versuches
leicht geschehen können, dafs die Ver
Wärmemenge, die der Widerstand herv
sind als die Wärmemenge, die gemessen
das folglich das Resultat unsicher würde.
keit der Messungen ist es defshalb von
keit, dafs der Apparat so eingerichtet sey,
durchaus unabhängig von der erstgenan
sind und nur ein Maafs für die Gröfse
ben. Nach welchen Principien der Ap
und wie er übrigens eingerichtet seyn m
nothwendig, dafs die Ausschläge so weni
fremden Temperatur-Einflüssen, als z. B.
der Temperatur der Luft im Arbeits-Lo
sind; eine Bedingung, die schwer zu erf
Empfindlichkeit des Apparates so grofs se
allergeringsten Temperaturveränderungen
Sollte man sich nicht völlig unabhängig
peratur-Einflüssen machen können, ist es a
die Versuche so anzuordnen, dafs diese Ei
werden können. Es gilt hier, die auf den
producirten oder absorbirten Wärmemeng
nicht alleinig die daselbst entstanden en T
riationen. Um mit Hülfe der letzteren die
den, ist unter gewöhnlichen Verhältnissen di
Wärme-Capacität des Körpers, in welchen d
Veränderungen vor sich gehen, erforderlich
würde ein Versuch die Wärme-Capacität der
Metalle durch Messungen zu bestimmen, ums
und schwerlich zu vollkommen sicheren R

welche so dicht zugebunden wer
g luftdicht wird. In dem Theil der
der parallel mit den Endflächen der C
sing-*Hähne* (m, m) eingesetzt, die luftd
Tförmig durchbohrt sind. In jeder
nt gegen deren Längsrichtung ein K
s dieser dem Kanale des Hahnes gerad
erdurch ist es klar, dafs man, wenn m
ssende Lage giebt, die Glasröhre in
em Kupfer-Cylinder setzen und sie bei
en Luft absperren, oder den Kupfercy
nd die Glasröhre mit der Luft verbind
chliefsen und die erstere öffnen, oder e
öhre, den Cylinder und die äufsere L t
verbinden kann. Die Glasröhre, welche ei e
messer von 2,5mm hat, liegt auf einer auf em
befestigten Messingscale, welche in Milli ne
Um die Kupfer-Cylinder vor den Temp era
der Luft im Arbeitszimmer zu schützen, s nd
Seiten mit einem Mantel g, g' von Z ink
Diese Mäntel haben doppelte Wände, u
5,8 Kilogrm. Wasser. Ihr innerer Dur chme
so dafs, da der Durchmesser des Kupfe -Cy
trägt, der ringförmige, luftgefüllte Rau zwi
ben 30mm dick ist. Um die Mäntel leicht fo
wieder an ihren Platz setzen zu können, sin
Theile getheilt, die genau gegen einander pas
sind die obern Hälften der Mäntel und die
deckel fortgenommen und in Fig. 2 ist diefs
letzteren der Fall. Beide Mäntel sind sowohl
als ihrer Form nach einander völlig gleich;
Flächen sowohl wie die gegen die Kupfer-C
wandten sind polirt und dann gefirnifst, u
leicht oxydirt zu werden. In den Mänteln sind
den Durchgang der obengenannten Messingröhre
ebenso für die Messingstangen, mit denen die

des Fernrohrs, und zeigte wie
Lichtart dunkle Interferenzlinien,
schen Linien bei durchgehendem
$\frac{2dn}{\lambda}+\frac{1}{2}$ genau eine ganze Zahl
der Gränzlinie der Schicht bestimm
man so an jeder beliebigen Stell
— ein zufällig eingeschlossenes Stä
genügte dabei als einstweiliges
Fraunhofer'sche Linie, die in lo
durch einfache Zählung und Absch
stimmen. Es war an sieben Stellen

	A	a
$V=\frac{2dn}{\lambda}=$	48,3	51,9
	46,7	50,1
	47,5	51,0
	47,9	51,4
	48,2	51,7
	49,7	53,3
	50,3	54,1

An einer selben Stelle ist $2d=\frac{V}{n}$
stant; daher $\frac{V_A\lambda_A}{n_A}=\frac{V_B\lambda_B}{n_B}=\frac{V_C\lambda_C}{n_C}$ usw
und desgleichen für a und C. So b
$n_B=2{,}730$:

	A	a	B
	$n=2{,}650$		
	54	2,691	2,73
	49	90	
	57	88	
	54	94	
	59	90	
	54	95	
		97	
im Mittel	$n=2{,}654$	2,692	2,73

Die reducirten Werthe sind zur

Aussicht, dafs es die Mühe lohn
gefundenen Werthe sich den
$F(\lambda) = n$ anbequemen; zwar ste
zur Verfügung, aber es ist bei
beim Wasser = 0,00398, so dafs
für diesen Zweck einer fünfstel
fast gleich kommen. Es berechne

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} \ldots$$

$A = 2,7333$, $\log(-B) = 9,3891$, ...

Für die Christoffel'sche For

$$n = \frac{n_0 V_2}{V\left(1 + \frac{\lambda_0}{\lambda}\right) + V(\ldots}$$

berechnet sich $n_0 = 3,440$, $\lambda_0 = 0,5$
die von der Beobachtung gegebenen
II berechneten, nebst den betreffen
gedrückt in Tausendstelmillimeter, zu

A	λ	n beob.	
a	0,7609	2,653	2,
B	7190	2,691	2,6
C	6871	2,730	2,7
c	6566	2,786	2,7
D	6281	2,857	2,8
	5895	2,98	2,9

Die Uebereinstimmung von (I) mit
sehr genügend; nur bei n_c ist die Al
grofs, aber in dieser Gegend war, w
Beobachtung schon schwierig; merkwürd
hier die Cauchy'sche Constante A e
der nur wenig von n_B abweicht. Bei
stanzen dagegen, die bis jetzt der Bere
wurden, könnte A als ein Minimalwerth
von n für $\lambda = \infty$; dann war aber auc
während hier der entgegengesetzte Fall
dann n im Minimum = 2,603 für $\lambda = 0$

Die Christoffel'sche Formel schlie

hier entstehenden *schwarzen* ... dafs (bei annähern...
Selenspiegels genau mit den ...
Theile des Glasplättchens zusam...
tiger Beweis, dafs die Phase d...
Glas-Selen reflectirten Lichtes ...
derjenigen der im Glase geg...
Lichtwellen. Wird das Plättch...
Reflexionsocular angesetzt, so sie...
Phasenunterschied für *alle* Theile ...
ist; zu *diesem* Experimente eig...
sehr dünne Glimmerplatte, auf ...
diese mufs aber selbstverständlich ...
gen Krystall entnommen ist, so g...
Hauptschnitt entweder annähernd ...
gerichtet ist, damit nicht die In...
Doppelbrechung entstellt werden.

Eine möglichst dünne Selenschi...
platte und einem Platinspiegel eing...
in derselben Weise am Reflexions...
der Index des Platins denjenigen ...
übertrifft, denn erstens stofsen hier n...
bei Beleuchtung mit gelbem Lichte di...
schwarzen Linien mit *schwarzen* Lini...
sondern mit Lichtmaximis, und zweit...
interferirende Strahl an der Gränzf...
flectirt wird, die Minima so dunkel, da...
betreffenden Indices nicht sehr klein ...

Die oben beschriebene Methode e...
Beobachtung der Brechungsverhältniss...
denen keine Beobachtung mit Prisme...
kann. Das *Fuchsin* z. B., das in W...
Licht in ganz anormaler Weise zerstr...
zwischen Glas geschmolzen, ergab mir ...
$n_A = 2,10$; $n_a = 2,18$; $n_B = 2,30$; $n_C =$ ...
Licht dessen $\lambda < 0,64$ fast gar nicht du...

Wenn man nun zur Erklärung der
Erregung eine rein physikalische Verände
lichen Schicht angenommen hat, so war
durch keinen Versuch direct erwiesen.
gen, das Vorhandenseyn einer solchen r
Veränderung der Silberhaloidsalze, unal
chemischen Veränderung durch das Licht

Die chemische Veränderung der Si
Licht findet nicht unbedingt statt, so
ganz ausschliefsen läfst. Das Chlorsilbe
wird bekanntlich im Licht zersetzt, indem
in solcher Menge frei wird, dafs es durch
durch chemische Reagentien nachweisbar
gefärbte Zersetzungsproduct ist also wahr
chlorür und Subbromür. Wenn man eine
schufs von Chlor oder Bromdampf zufü
die Färbung auch bei fortdauernder Bel
Einwirkung des Lichtes auf Jodsilber t
dunkle Färbung ein, wahrscheinlich unte
Jod, man hat indessen kein freies Jod n
durch einen kleinen Zusatz von freiem
bung verhindert. Ebenso wie Chlor, I
übrigens concentrirte Salpetersäure, was
säure [1]) und andere oxydirende Substanz

Da diese Zersetzungen abhängig sind
spannung des freien Chlors, Broms und J
sie als *durch das Licht bedingte Dissocia*
auffassen. Die Dissociationsspannung d
silber, d. h. die Menge von freiem Jod,
setztem Jodsilber bestehen kann, wäre
zunehmen, dafs es nicht gelingt, das Jod
unmittelbar nachzuweisen. Da die Disso
im Allgemeinen mit der Temperatur wa
diefs auch beim Jodsilber erwarten; bei
tur macht überdiefs die viel dunklere I
kere Lichtabsorption der Silberhaloidsal

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 1871, S. 113.

oder Imprägniren mit Lack veränder…
verlieren meist bedeutend an Reinhei…

Belichtet man die verschiedenen …
Sonnenlicht verschieden lange Zeit, …
weise mit einem undurchsichtigen Schi…
ruckweise in gleichen Zeitabschnitten …
tet man: dafs die Wirkung *erst nach* …
bar wird und dann plötzlich schnell …
fangswirkung ist also eine beträchtlic…
derlich.

Die Gegenwart einer kleinen Menge …
für den Vorgang der *mechanischen Ve*…
silbers nöthig; durch längeres Aufbew…
oder besser durch Räuchern mit schw…
Baden mit jodabsorbirenden Substanzen …
lichkeit für diese Veränderung fast ganz …
wiederholtes Räuchern mit Jod aber im…
stellt.

Auch das gefällte Jodsilber erleidet …
im Licht. Die photographische Jodsilb…
welche das Jodsilber in Collodium gehül…
später zu erklärendem Grunde in getro…
und mit Jod geräuchert, wenig empfindli…
nische Veränderung. Wenn man aber …
Collodium anwendet und es auf der Glasp…
lem Bewegen nahezu trocknen läfst, bev…
Silberbad taucht, die Platte sogleich wie…
und vorsichtig mit Wasser wäscht, so en…
ber fast ganz auf der Oberfläche des Coll…
sender Handhabung wird die Schicht noch …
so fest gehalten, dafs sie das Waschen er…
dem Trocknen leicht abwischbar ist. Diese…
Jod geräuchert sehr lichtempfindlich; di…
braune Farbe derselben wird im Licht in R…
Blau und schliefslich in durchsichtiges Gr…
delt.

Dafs nur eine Structuränderung, keine …

Ton durch Farben hindurch a
weifsen, die dunklen Schatten
und unter einem Negativ oh
schliefslich wieder ein *vollstän*
sten gelingt diefs mit der in de
auf Collodium erzeugten Jodsil

Wenn das aus dem Copirral
schwach ist, und nicht die Tiefe
men kann, so kann man es dad
es einige Zeit in volles nicht zu
»*fortsetzende Wirkung*« des Licht
wie Becquerel eine entsprechend
tographischen Bilde genannt hat, i
aus nicht als eine eigenthümliche
und ist nach dem oben über die A
leicht verständlich. Dafs man es b
achtung mit einem ähnlichen Vorga
daraus, dafs zwar eine starke *fort*
(durch ein rothes Glas) geschwäch
schon afficirte Jodsilber trifft, dafs ab
afficirten Theile eine Wirkung erfa
»verschleiert.« [1]).

Durch Räuchern mit schwefliger S
mit jodabsorbirenden Substanzen werd
lich unempfindlich gegen Licht; am b
sie durch Ueberziehen mit Harzlack, d
wahrscheinlich nur als Einhüllung, w
des Jodsilbers hindert sich zu trennen
Raum einzunehmen. Aus demselben G
silber in der gewöhnlichen Jodsilberco
oben bemerkt, so wenig empfindlich f
Veränderung. Durch unterschwefligsau
wohl das durch Licht gepulverte wie da
silber gelöst.

Es ist bemerkenswerth, dafs die me
rung der Silberhaloidsalze, die Aufheb

1) Gaudin, *Compt. rend.* 12. 1060.

silbers, wie Moser angenomme
jodärmer als Jodsilber, ein Silber
lysirt ist die Substanz noch nicht,
such ist durchaus beweisend: We
erzeugten Silberspiegel oberflächlic
eine dünne Schicht Silber unveränd
auf der Platte durch Belichten ein
selbe durch Natronhyposulphit fixire
das Licht stark gewirkt hat, ist di
Bildes abgebende Silberschicht nahe
dafs man nicht nur, auf dem Silber
bersubjodür bestehende Bild hat, son
beim Betrachten der Platte von der (
indem an den dünn gewordenen Ste
weniger Licht reflectirt.

Das belichtete Jodsilber giebt also
ab. Dieses Bild, welches daher als
zeichnet werden kann, zeigt auch nac
des unveränderten Jodsilbers durch Natr
die photographische Anziehung für Silb
bertheilchen, wie Schnaufs [2]) zuerst b
stärksten zeigt die photographische Anzie
bare« Bild, d. h. das chemische Bild, we
Belichten erhalten, noch so schwach ist
nicht wahrgenommen wird. Das *chemisch*
Jodüberschufs in Jodsilber, löslich in unt
Natron, übergeführt, seine Färbung vers
verliert dadurch bekanntlich zugleich seine
Eigenschaft. Das *mechanische* Jodsilberbil
bei Jodüberschufs und kann dadurch nic
den; es zeigt auch nach dem Behandeln
nicht die photographische Eigenschaft. Das
welches auf einer Jodsilbercollodiumschicht,
berlösung, beim Belichten unter einem N
verschwindet nicht immer vollkommen durch

1) Pogg. Ann. Bd. 56, S. 187.
2) Schnaufs, Nachschlagebuch.

graphische Verfahren kann aber da
keit der meisten dieser Verbindungen
kommen.

Die Resultate der Untersuchung
sammenzufassen:

1. Chlor-, Brom- und Jodsilber
in einen Dissociationszustand versetz
spannung von Chlor und Brom ist
äufserst klein.

2. Wenn die chemische Zersetzu
salze durch Gegenwart von freiem Ch
hindert ist, erfahren dieselben durch Li
Zertheilung; bei Gegenwart von Chlor
birenden Stoffen ist diese Veränderung
Einschliefsen, Ueberziehen mit Harzlack
lung verhindert. Wirksam ist nur das
Violett bis etwas über die Linie *G* des

3. Bei der immer feiner werdend
Jodsilberschicht erscheinen in der Dur
von Farben, welche als durch Beugung
nehmen sind.

4. Auch ohne Lichtwirkung kann
Collodium in verschieden feiner Vertheil
Farbenerscheinungen erhalten werden, d
lung oder durch langsames Auflösen der

5. Das Verhalten des Jodsilbers
kann zur Herstellung von photographische
werden, welche als *mechanische Jodsilbe*
werden. Dieselben sind in unterschwef
löslich.

6. Die *chemischen Jodsilberbilder*, e
Jodsilberschicht, feucht von Silberlösung
Unterlage von Silber, bestehen in den v
nen Theilen aus Silbersubjodür, welches i
saurem Natron *unlöslich* ist. Das chemis
besitzt auch nach dem Fortschaffen des lö

bei dauernder Lichtwirkung immer
anzunehmen, dafs das Jodsilber in
chen auf einer Collodiumschicht ge
die Fällung geschieht. Die Farben
bei fortschreitender Zertheilung in
ander zeigt, Braun, Roth, Grün, B
die Färbungen einer dünnen Schic
anzunehmen, wenn die Theilchen u
werden als ¼ Lichtwellenlänge. D
Dickenfarben der einzelnen Theilche
aus zu folgen, dafs sich dieselben
Luft in den Zwischenräumen durch
ersetzt. Da man die ursprünglich co
von weniger als einer Lichtwellenlän
so sind die Theilchen des entstehen
lich viel kleiner als ¼ Wellenlänge.
diesem Procefs chemisch unveränder
dafs dasselbe, je nach der Art der
Lichtwirkung diese Farben zeigt.

Wenn man die Jodcollodiumschic
in das Silberbad nicht zu stark ein
man eine Jodsilbercollodiumschicht
im reflectirten Licht prächtige Farb
trachtung unter wachsendem Inciden
ker brechbare Farben. Durch Wirk
sich diese Farben im allgemeinen in

Die Farben, welche bei der sog
tographie nach dem Verfahren von
Poitevin auf gebräuntem Chlorsi
wahrscheinlich denselben Ursprung;
Chlorsilber und Bromsilber ebenso
mechanische Zertheilung im Licht
dung der identischen Farben, welch
soll, wird nach der Theorie von
chemische Zersetzung, durch die
ten in Abständen halber Lichtwel

1) Lehrbuch der Photochromie.

eine Entgegnung, deren Form mich jenes Mifsverständnifs bedauern läfst, sowie den ganzen Streit, welcher an der Sache, wie sie vor sechs Jahren stand, nichts geändert hat.

X. *Ueber die Darstellung reiner Chromsäure; von Emil Zettnow.*

Mancherlei Methoden sind zur Darstellung von Chromsäure vorgeschlagen worden; alle jedoch ergeben ein Präparat, welches nur schwierig völlig rein zu erhalten ist, besonders wenn es sich um die Darstellung etwas gröfserer Quantitäten handelt, und welches zu seiner Darstellung eine nicht im Verhältnifs zur Ausbeute stehende, bedeutende Menge von Reagentien erheischt.

Kuhlmann [1]) schlägt vor, chromsauren Baryt durch Schwefelsäure zu zersetzen, und es liefert diese Methode, wie ich durch mehrere Versuche fand, fast die theoretisch berechnete Ausbeute; die erhaltene wässerige Lösung der Chromsäure ist jedoch leicht entweder schwefelsäure- oder bei deren Abwesenheit barythaltig; das genaue Ausfällen des einen Stoffes durch den andern, das lange Auswaschen des Niederschlages, das Concentriren der verdünnten Lösungen machen diese Methode zu einer in der Praxis unangenehmeren und langwierigeren, als es auf den ersten Blick den Anschein hat.

Da das rothe chromsaure Kali in fast reinem Zustande und zu billigem Preise (jetzt 1000,0 = 14 Sgr.) im Handel sich vorfindet, so wurde zuerst von Fritzsche 1839 [2]), dann von Warrington 1842 [3]) und Traube 1847 [4]) die

1) Dingler, polyt. Journ. Bd. CL, S. 418.
2) Pharmaceut. Centralblatt f. 1839, S. 828.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIV, S. 266.
4) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVI, S. 165.

Chromsäure aus diesem Salz mit Hülfe von Schwefelsäure abgeschieden, konnte jedoch nur schwierig von Schwefelsäure und Kali befreit werden, so dafs oft Salze, mittelst einer solchen Säure dargestellt, als chromsaure beschrieben wurden, während es in Wirklichkeit schwefelsaure waren, durch beigemengte Chromsäure gelb gefärbt.

Um die Ausbeute an Chromsäure kennen zu lernen, welche man nach der Traube'schen Methode, der bisher praktischsten von allen, erhält, verfuhr ich genau nach derselben, erwärmte 500,0 rothes chromsaures Kali mit 1250 CC. Wasser und 1750,0 = 960 CC. Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew. bis zur Lösung und liefs über Nacht das doppelt schwefelsaure Kali auskrystallisiren. Die Mutterlauge alsdann erwärmt, mit 2000,0 = 1100 CC. Schwefelsäure und hierauf mit Wasser bis zur Auflösung der gefällten Chromsäure versetzt, bis zum Erscheinen der Krystallhaut abgedampft, lieferte bei der ersten Krystallisation Chromsäure in kleinen bräunlichrothen Krystallen, welche nach dem Trocknen auf einem Ziegelstein 203,0 wogen; bei der zweiten nach weiterem Abdampfen lange Nadeln, deren Gewicht nach dem Trocknen 98,0 betrug. Aus der grünlichen Mutterlauge krystallisirte bei weiterem Abdampfen nichts mehr heraus. Es wurden also 301,0 = 87,7 Proc. von der berechneten Menge rohe mit etwas Kali und Schwefelsäure verunreinigte Chromsäure erhalten, und ist es nach den bisherigen Methoden ohne bedeutenden Verlust an Chromsäure nicht möglich, aus derselben ein reines Product zu erzielen.

Da die Menge der Schwefelsäure nach der Traube'schen Vorschrift eine sehr bedeutende ist (auf 1 Theil chromsaures Kali $3\frac{1}{2} + 4 = 7\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure), so stellte ich eine Reihe von Versuchen an, um die geringste Menge Wasser und Schwefelsäure kennen zu lernen, welche zur Zersetzung des Salzes nothwendig ist und fand, dafs auf 300,0 rothes chromsaures Kali mindestens 375 CC. Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew. = 685,0 nöthig sind und dafs man besser 400 CC. = 732,0 nimmt, während die erfor-

derliche Quantität Wasser 500 CC. beträgt. Wendet man weniger Schwefelsäure an, so erhält man zuerst eine Krystallisation von doppeltschwefelsaurem Kali, auf welcher sich alsdann ein Doppelsalz von schwefel- und chromsaurem Kali absetzt. Vermindert man die Quantität des Wassers, so krystallisirt leicht etwas Chromsäure heraus. Hiernach sind zur Abscheidung des Kalis auf 1 Molecül rothes chromsaures Kali etwas mehr als 6 Molecüle Schwefelsäure erforderlich oder auf 1 Th. desselben $2\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure.

Um das in der Mutterlauge befindliche schwefelsaure Kali beim Eindampfen der Flüssigkeit in Auflösung zu erhalten, bedarf man statt 4 Th. Schwefelsäure nach Traube einer bedeutend geringeren Menge und kommt mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Th. aus, so dafs man auf 1 Th. chromsaures Kali in Summa $3\frac{1}{2}$ bis 4 Th. Schwefelsäure zur Zersetzung nöthig hat. Aufser der Ersparung an Schwefelsäure hat die Anwendung geringerer Mengen derselben noch den höher anzuschlagenden Vortheil, dafs man in denselben Gefäfsen fast doppelt so grofse Mengen chromsaures Kali verarbeiten kann als bisher.

Zur Beseitigung des der rohen Chromsäure anhängenden Kalis und der Schwefelsäure dient vortrefflich starke, reine Salpetersäure, welche, wenn ich nicht irre, Bunsen in rauchendem Zustande zuerst zu diesem Zwecke benutzt hat. Dieselbe mufs jedoch von salpetriger und Untersalpetersäure frei seyn und darf kein bedeutend niedrigeres spec. Gewicht als 1,45 besitzen, da sie sonst auf die Chromsäure zu lösend einwirkt. Man erhält Salpetersäure von dieser Stärke leicht durch Destillation gleicher Volumina von englischer Schwefelsäure und käuflicher Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht. Als ein Versuch mit je 400 CC. der betreffenden Säuren angestellt wurde, waren nach fünf Minuten langem heftigem Kochen die zuerst auftretenden rothen Dämpfe und die Reaction auf Chlor verschwunden und es destillirte farblose Salpetersäure über, deren Menge nach $1\frac{1}{2}$ Stunden 280,0 betrug bei 1,495 spec. Gewicht; nach fernerer einstündiger Destillation erhielt ich noch 102,0 von 1,375 spec. Gew., welche zum ersten Theil gefügt,

382,0 von 1,466 spec. Gew. = 260 CC. lieferten. Diese Salpetersäure löst sehr wenig Chromsäure, dagegen leicht und in nicht unbedeutender Menge schwefel- und salpetersaures Kali auf.

Folgende Methode ist zur Darstellung reiner Chlorsäure zweckentsprechend:

300,0 käufliches rothes chromsaures Kali in Stücken werden mit 500 CC. Wasser und 420 CC. englischer Schwefelsäure bis zur Auflösung erhitzt. Wenn nach 10 bis 12 Stunden das saure schwefelsaure Kali auskrystallisirt ist, giefst man die Mutterlauge ab, läfst sie während 1 bis 2 Stunden möglichst abtropfen und wäscht die Salzmasse mit 10 bis 12 CC. Wasser; alsdann erwärmt man die Lösung der Chromsäure auf 80 bis 90°, fügt 150 CC. Schwefelsäure hierauf allmählig soviel Wasser hinzu, bis die in rothen Flocken gefällte Chromsäure sich klar gelöst hat, und dampft bis zur Krystallhaut ab. Nach 10 bis 12 Stunden hat sich Chromsäure in bräunlichrothen kleinen Krystallen abgeschieden, von welchen man die Mutterlauge klar abgiefsen kann. Durch weiteres Eindampfen erhält man eine zweite und dritte Krystallisation. Die zweite bildet gewöhnlich etwas gröfsere federartige Krystalle, während die dritte aus einer geringen, jedoch in sehr langen Nadeln krystallisirten Menge Chromsäure von scharlachrother Farbe besteht. Zur Trennung der Mutterlauge von den Krystallen bedient man sich zweckmäfsig eines Trichters, in dessen Spitze man ein aus dünnem Platinblech gefertigtes und mit vielen feinen Löchern versehenes kleines Filter einsetzt. Die Mutterlauge läuft in einem Strahle ab, ohne dafs Chromsäure mitgerissen wird. Es ist vortheilhaft ohne Luftdruck zu filtriren. Zur weiteren Trennung der Mutterlauge von der Chromsäure eignet sich besser als jede andere Vorrichtung ein trockner Ziegelstein. Die Kraft, mit welcher er die Mutterlauge einsaugt, ist sehr bedeutend und wird die Chromsäure viel reiner, als wenn man sie durch Filtration unter hohem Druck von der Mutterlauge zu befreien sucht. Nach 12 bis 24 Stunden ist die Chromsäure bei Anwendung von

zwei Ziegelsteinen, damit sie nicht eine zu dicke Schicht bildet, und Bedeckung und Glasplatten, ein völlig trocknes Pulver, welches man in eine Porcellanschaale bringt, nach und nach mit 50 CC. reiner Salpetersäure von 1,46 spec. Gewicht übergiefst, mit einem Glasstabe durcheinander mengt, bis es gleichmäfsig feucht ist und schliefslich auf einen neuen Ziegelstein mit Hülfe eines Hornlöffels bringt. Erweist sich nach 12 Stunden die Chromsäure bei einer angestellten Probe noch nicht völlig frei von Schwefelsäure und Kali, so genügt eine Wiederholung der Operation mit 25 CC. Salpetersäure, um diese Beimengungen völlig zu entfernen. Zur Verjagung der anhängenden Salpersäure erhitzt man die Chromsäure im Sandbade in einer Porcellanschaale zuerst gelinde unter stetem Rühren, dann stärker, bis die einzelnen Krystalle völlig trocken erscheinen, nicht mehr aneinander haften und Dämpfe von Salpetersäure weder durch den Geruch noch durch Ammoniak mehr nachzuweisen sind. Die Krystalle von allen 3 Krystallisationen haben alsdann ein gleiches Ansehen. Nach dieser Methode erhielt ich folgende Resultate:

a) 300,0 chromsaures Kali lieferten:
186,0 rohe Chromsäure = 91,2 Proc.
175,0 von Schwefelsäure und Kali freie, jedoch noch Salpetersäure haltige
172,0 reine, trockne Chromsäure = 84,3 Proc.

b) 300,0 chromsaures Kali lieferten:
188,0 rohe Chromsäure = 92,1 Proc.
176,0 gereinigte
173,3 reine und trockne Chromsäure = 85 Proc.

c) 600,0 chromsaures Kali lieferten:
379,5 rohe Chromsäure = 93 Proc.
253,0 gereinigte
347,0 reine trockne Chromsäure 85 Proc.

Hat sich nach einigen Operationen eine gewisse Menge grüne Mutterlauge angesammelt, so kann man dieselbe statt reiner Schwefelsäure benutzen. Ihr spec. Gewicht beträgt im Durchschnitt 1,66 bis 1,67 und man kann auf 300,0

chromsaures Kali 800 CC. derselben und 500 CC. Wasser zur Zersetzung nehmen. Nach dem Auskrystallisiren des doppelt schwefelsauren Kalis fügt man 400 CC. hinzu, dampft zur Krystallhaut ab usw.

Erhalten wurden bei Versuch

a) 200,0 rohe Chromsäure = 98 Proc.
184,0 reine, trockne 90,2 Proc.

b) 202,0 rohe Chromsäure 99 Proc.
184,5 reine Chromsäure 90,4 Proc.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs man bei Anwendung von Mutterlauge statt Schwefelsäure etwa 5,5 Proc. mehr Ausbeute erhält; wohl deshalb, weil die Mutterlauge mit Chromsäure gesättigt ist und bei der Benutzung keine neue Chromsäure mehr aufnehmen kann. Bei längerem Stehen der von verschiedenen Operationen herrührenden Mutterlauge setzt sich allmählig noch eine gewisse Quantität Chromsäure ab.

Erhitzt man reine Chromsäure im Platintiegel vorsichtig unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe unter zeitweiliger Entfernung der Lampe, um eine Erhitzung der Tiegelwände zu vermeiden, so gelingt es leicht eine gröfsere Quantität zum Schmelzen zu bringen, ohne dafs eine Sauerstoffentwicklung statt findet. Die Chromsäure zieht sich beim Erkalten stark zusammen, dringt jedoch dennoch in feine Vertiefungen ein, so dafs, wenn man dieselbe auf eine erwärmte Glasplatte, in der sich Schriftzüge eingeätzt befinden, giefst, man von letzteren einen Abgufs erhält. Vorsichtig geschmolzen löst sich die Chromsäure völlig klar und ohne die den chromsauren Chromoxydsalzen eigenthümliche bräunliche Farbe in Wasser auf. Läfst man 15 bis 20,0 geschmolzene Chromsäure mit eingesenktem Thermometer ruhig erkalten, so sinkt die Temperatur bis 170° bis 172° C. ehe die Krystallisation und das Erstarren, wobei die Temperatur auf 192 bis 193° steigt, beginnt.

Berlin d. 28. Mai 1871.

XI. *Ueber das specifische Gewicht reiner Chromsäure und einiger Lösungen derselben;*
von Emil Zettnow.

Das specifische Gewicht von geschmolzener Chromsäure bestimmte Safarik [1]) bei 20° C. und unter Anwendung von 6,4 zu 2,879, eine Zahl, welche mit der von Bödecker gefundenen übereinstimmen soll. Da an der betreffenden Stelle nicht erwähnt ist, auf welche Weise die Chromsäure dargestellt und in welcher Form sie angewendet ist, so bestimmte ich das spec. Gewicht sowohl von der Chromsäure als von einigen ihrer wässerigen Lösungen.

Zur Bestimmung des spec. Gewichts fester Körper bediene ich mich des käuflichen geruchlosen Benzins, welches in Folge seines niedrigen Siedepunktes (62° bis 66°) ohne belästigenden Geruch schnell verdunstet, ein leichtes Auskochen ermöglicht und sehr niedrig im Preise steht (1000,0 = 8 Sgr.). Chromsäure wird weder in der Kälte noch in der Hitze von demselben im geringsten verändert, sobald man etwaige Spuren von Wasser aus dem käuflichen Producte durch Digestion mit etwas Chlorcalcium und Filtriren entfernt. Das spec. Gewicht des verwendeten Benzins betrug im Mittel aus 10 Versuchen bei 17° bis 18° C. 0,6852 und wurden zur Bestimmung desselben, sowohl für Benzin als für die wäſsrigen Lösungen der Chromsäure, Kolben verwendet, welche bis zu einer Marke 200,0, 100,0 oder 50,0 Wasser von 17,5° C. faſsten. Die Bestimmung geschah, wenn nicht anders bemerkt ist, stets bei einer Zimmertemperatur von 17° bis 18° C. und es wurde, sobald die Wägung geschehen, ein Thermometer in das Kölbchen gesenkt, um zu sehen, ob die Temperatur dieselbe wie die der umgebenden Luft ist. Das gröſste spec. Gewicht des Benzins wurde zu 0,6855, das niedrigste zu 0,6851 gefunden.

1) Journ. f. pract. Chem. Bd. 90, S. 15.

Zur Bestimmung des spec. Gewichts der festen Chromsäure bediente ich mich des gebräuchlichen kleinen Platintiegels, welcher mit einem Henkel von haardickem Kupferdraht versehen war und mittelst eines solchen auch an der Waage aufgehängt wurde. Um zu verhindern, dafs die Chromsäure beim Abwägen und Eintragen Wasser anzöge, wurde eine Quantität derselben scharf getrocknet, in einem warmen Glase verwahrt, erkaltet, tarirt, eine gewisse Menge von derselben unmittelbar in den mit Benzin gefüllten Tiegel geschüttet und durch erneute Wägung der Gewichtsverlust bestimmt.

I. 1,944 krystallisirte Chromsäure, in Benzin geschüttet, mit Platindraht tüchtig umgerührt, zeigte bei 17,5° einen Gewichtsverlust von 0,480 unter Benzin = 0,7005 unter Wasser; das spec. Gewicht ist also = 2,775.

II. 2,0695 derselben Säure, ebenso behandelt wie I, verloren unter Benzin 0,5107, entsprechend unter Wasser 0,7453; es ist also das spec. Gewicht = 2,777.

III. Als No. 2 bis zur Gewichtsconstanz ausgekocht wurde, betrug der Verlust unter Benzin 0,5088, entsprechend 0,7425 unter Wasser; das spec. Gewicht stieg also auf 2,787.

IV. 5,5 krystallisirte Säure verloren durch Auskochen unter Benzin 1,353 entsprechend 1,9745 unter Wasser; es ergiebt sich also das spec. Gewicht zu 2,785.

V. 3,204 geschmolzene Chromsäure in 4 Stücken wurden ausgekocht; standen alsdann 2 Tage im Benzin unter dem Exsiccator, zeigten, von Neuem ausgekocht, keine Aenderung des Gewichtes. Sie hatten 0,783 unter Benzin = 1,1427 unter Wasser verloren; es beträgt also das spec. Gewicht 2,804.

VI. 8,008 geschmolzene Chromsäure in 7 Stücken auf dieselbe Weise wie bei V behandelt, verloren 1,96 unter Benzin = 2,8605 unter Wasser; es beträgt also das spec. Gewicht 2,800.

VII. Als 100,0 krystallisirte Chromsäure mit 50,0 Wasser übergossen wurden, stieg die Temperatur um 11° C.,

nämlich von 15° auf 26° C. und der gröfste Theil der Chromsäure löste sich zu einer schwarzen Flüssigkeit mit metallisch grünlichem Reflexe auf. Das spec. Gewicht dieser gesättigten Lösung, durch Wägungen von 10 und 50 CC. bestimmt, ergab sich im Mittel von 6 Wägungen zu 1,7023; das höchste spec. Gewicht betrug 1,7028, das niedrigste 1,7020. Der Gehalt der Lösung an Chromsäure, durch Verdampfen der Lösung im Luftbade bis zur Gewichtsconstanz bestimmt, betrug 62,23 Proc.; denn

a) 6,592 Lösung hinterliefsen 4,1045 Chromsäure oder 62,25 Proc.

b) 6,085 Lösung hinterliefsen 3,7865 Chromsäure oder 62,21 Proc.

VIII. Als ein Theil der Lösung unter VII mit Wasser verdünnt wurde, zeigte sich noch eine geringe Temperaturerhöhung und es betrug das spec. Gewicht

bei 22° C.	*a*) 1,34416	*b*) 1,34412
bei 19,2 »	1,3448;	

während der Gehalt an Chromsäure sich zu 37,8 Proc. ergab; es hinterliefsen nämlich

a) 9,4155 Lösung	= 3,5605 Chromsäure	= 37,82 Proc.
b) 9,7035 »	= 3,6650 »	= 37,77 »

IX. Eine noch verdünntere Lösung zeigte folgendes spec. Gewicht

bei 9,7° C.	= 1,22384
» 15,2 »	= 1,22100
» 18,6 »	= 1,21914
» 35,0 »	= 1.20940,

bei einem Gehalt von 32,59 Proc. Chromsäure, da 3,871 Lösung 1,2615 Chromsäure hinterliefsen.

X. Eine Lösung vom spec. Gewicht

bei 12° C.	= 1,20714
» 20,1 »	= 1,20264
» 20,9 »	= 1,20269

zeigte einen Chromsäuregehalt von 31,83 Proc.; denn 3,349 Lösung hinterliefsen 1,066 Chromsäure.

XI. Bei einem spec. Gewichte von 1,15692 und 1,15688 bei 19° betrug der Gehalt an Chromsäure 19,33 Proc.; denn es hinterliefsen:

a) 4,502 Lösung = 0,8695 Chromsäure = 19,31 Proc.
b) 4,783 » = 0,9250 » = 19,34 »

XII. Der Gehalt an Chromsäure einer Lösung von 1,0957 spec. Gewicht bei 19,5° betrug 12,34 Proc.; denn es hinterliefsen

a) 4,931 Lösung = 0,6095 Chromsäure = 12,36 Proc.
b) 4,722 » = 0,5815 » = 12,32 »

XIII. Es zeigte eine Lösung das spec. Gewicht
bei 14°,2 C. von 1,0694
» 18°,0 C. von 1,0679
und einen Gehalt an Chromsäure von 8,79 Proc., da 3,9855 Lösung 0,3505 Chromsäure hinterliefsen.

XIV. Die verdünnteste der untersuchten Lösungen zeigte einen Chromsäuregehalt von 8,25 Proc., da 3,0615 an Rückstand von 0,2525 hinterliefsen bei einem spec. Gewicht
von 1,0606 bei 16°,2 C.
von 1,0600 bei 17° C.

Berlin d. 20. Juni 1871.

XII. *Ueber die Darstellung von krystallisirtem Chrom; von Emil Zettnow.*

An Stelle des Gemenges von violettem Chromchlorid mit Chlorkalium und Chlornatrium, wie es Wöhler [1]) zur Darstellung von krystallisirtem Chrom vorschlug, benutze ich das mit leichter Mühe zu erhaltende Doppelsalz von Chromchlorid mit Chlorkalium, welches beim Eindampfen einer wäfsrigen Lösung von Chromchlorid und Chlorkalium im Rückstand bleibt. Eine gewisse Menge von Chlorkalium

1) Ann. der Chem. und Pharm.

verhindert nämlich die Zersetzung des Chromchlorids beim Eindampfen völlig, so dafs man eine schön violette Masse erhält, welche ohne Zersetzung scharf ausgetrocknet und geschmolzen werden kann, selbst nachdem dieselbe bei einem Versuche mindestens acht Stunden sich in glühendem Flusse befunden hatte, war ein Theil, und zwar der obere, der Luft ausgesetzte, noch schön violett und in Wasser klar löslich. Ein Zusatz von Chlornatrium ist nicht rathsam, ja es scheint sogar, als ob ein solcher die Zersetzung des Chromchlorids begünstigt und schädlich wirkt. Handelt es sich bei der Darstellung um eine möglichst grofse Ausbeute ohne Rücksicht auf die Schönheit der Krystalle, so kann man folgendermafsen verfahren:

100,0 rothes, käufliches, chromsaures Kali in erbsen- bis bohnengrofsen Stücken werden mit 300 CC. roher Salzsäure und 150 CC. Wasser übergossen und 75 bis 80 CC. Alkohol von 80° hinzufügt. Wenn die Flüssigkeit innerhalb 5 bis 10 Minuten unter Lösung und Reduction des chromsauren Kalis sich selbst zum Sieden erhitzt hat, wird dieselbe stark eingedampft, 160,0 bis 180,0 Chlorkalium hinzugefügt, das ganze in der Schaale fast zur Trockne gebracht und alsdann in einem irdenen oder eisernen Tiegel völlig ausgetrocknet, bis eine über den Tiegel gehaltene Glasplatte durch entweichendes Wasser nicht mehr beschlägt. Die violette Masse wird etwas zerkleinert, in vier gleiche Theile getheilt und jeder Theil mit 50,0 klein geschnittenem Zinkblech gemengt. Diefs Gemenge läfst sich in verschlossenen Flaschen aufbewahren, an der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfliefst allmählig zu einer grünen Masse. In einen hell roth glühenden hessischen Tiegel trägt man als die erste Portion ein, und wenn diese in gutem Flusse ist, die zweite usw. Nach dem Eintragen des letzten Theiles erhält man den Tiegel noch $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden im Glühen, ohne dafs das Zink allzu heftig siedet, rührt auch einige Male mit einem Eisendrahte um und läfst den Tiegel schliefslich entweder langsam im Ofen erkalten, indem man die Züge schliefst, oder schneller, indem man ihn

heraushebt, gelinde aufstöfst und ruhig erkalten läfst. Hängt man hierauf den Tiegeln mit der Oeffnung nach unten gekehrt in einen Eimer Wasser, so löst sich die grüne aus Chlorkalium, Chromoxyd und etwas unzersetztem Chromchlorid-Chlorkalium bestehende Schmelze schnell auf, der Zinkregulus fällt heraus und der Tiegel kann nach dem Austrocknen noch 3 bis 4 Mal zu demselben Zwecke dienen. Den Zinkregulus kocht man mit Wasser aus, bürstet ihn rein und legt ihn in rohe, verdünnte Salpetersäure, welche das auskrystallisirte Chrom ungelöst zurück läfst, während das mit dem Zink chemisch verbundene von ihr gelöst wird, wie die blaue Farbe der Flüssigkeit diefs andeutet. Dafs diese Auflösung des Chroms nicht etwa von etwas der rohen Salpetersäure anhängender Salz- oder Schwefelsäure herrührt, beweist der Umstand, dafs dieselbe blaue Färbung der Flüssigkeiten bei Anwendung reiner, starker oder schwacher Salpetersäure eintritt, während die Krystalle weder von der rohen verdünnten noch von reiner concentrirter Salpetersäure angegriffen werden. Ist der Zinkregulus verschwunden, so erwärmt man die zurückbleibenden Krystalle mit etwas frischer Salpetersäure, wäscht mit Wasser und trocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 3,0 bis 4,0, jedoch erhält man schon bei Anwendung von 6,0 chromsauren Kali und Schmelzen über dem Gasgebläse eine genügende Menge, um einige physikalische Eigenschaften, wie Härte, Farbe, prüfen zu können.

Weiteres über denselben Gegenstand und besonders über die dem regulären System angehörenden Krystallformen des Chrom hoffe ich in Kurzem veröffentlichen zu können.

Berlin, 16. Mai 1871.

XIII. *Apparat für das Trägheitsmoment; von A. Kurz.*

Der Begriff des Trägheitsmoments ist so wichtig und doch dem Vorstellungsbereiche manches Anfängers so entlegen, dafs sich seine experimentelle Darlegung ebenso rechtfertigt wie die Versuche mit Atwood's Fallapparat. Ich habe nirgends einen Apparat hiezu ausgeführt gesehen, und machte mich defshalb im Vereine mit Hrn. Collegen Schmidt und der mechanischen Werkstätte unserer Industrieschule dahier an die Ausführung der in J. Müller's Lehrbuch Bd. I, S. 290 vorgetragenen Idee. Dieselbe gelang in folgender Weise (Siehe Fig. 3 und 4 Taf. IV):

Eine hölzerne Rolle hat drei Rinnen, die eine von 45 Centimeter, die beiden anderen von 90 Durchmesser; die eine der beiden letzteren direct für den Seidenfaden, der das Uebergewicht von 50 Gramm zu tragen hat, während eine seidene Schnur von 2^{mm} Dicke an beide Enden je $\frac{1}{2}$ oder je 2 Kilogramm tragend bezüglich um die Rinne am gröfseren oder kleineren Umfange gelegt wird. Die Rolle läuft zwischen Stahlspitzen, den Enden von zwei Schrauben, welche mit Gegenmuttern festgestellt werden. Die horizontale Platte von Eisenblech mit den vertikalen Trägern von Gufseisen (letztere fanden sich vorräthig) kann auf der Säule des Atwood'schen Fallapparates mit einer Schraube befestigt werden. S. d. Fig. in $\frac{1}{3}$ wirklicher Gröfse.

Die zwei schon angedeuteten Versuche sollen bei gleicher Fallhöhe (185 Centimeter) dieselbe Fallzeit ergeben, wenn von der Reibung abstrahirt werden darf; während doch die Stahlspitzen einmal 1 Kilogramm, das andere Mal 4 Kilogramme zu tragen haben, wozu auch das Gewicht der Rolle (260 Gramm) kommt. So bekam ich wirklich nach viertägigem Stillstande des Apparates bei der gröfseren Belastung von 4 Kilogrammen und bei Anwendung des kleinen Uebergewichtes von 30 Gramm unbrauchbare Resultate, während

vorher und nach erneuter Oelung der Apparat gut functionirte.

Proben mit noch geringeren Uebergewichten als 30 Grm. waren also ausgeschlossen; und auch gröfsere als 50 Grm. wurden hier weggelassen wegen der zu geringen Fallzeit.

Man kann noch zwei Versuche mit den vorhin genannten verbinden, um die Formel $2s = \gamma' . t'^2 = \gamma'' . t''^2$ zu bestätigen, indem man nämlich die zwei Halbkilogramme auf den kleineren Umfang (Radius $\frac{1}{2}$), und hernach die zwei Doppelkilogramme auf den gröfseren (Radius 1) bringt. Hierdurch wird die Beschleunigung dem Begriffe des Trägheitsmomentes zufolge vorerst 4 mal so klein und hernach 4 mal so grofs, als in beiden obigen Versuchen, für welche $2s = \gamma . t^2$ gelten soll; vorausgesetzt freilich, dafs das Trägheitsmoment der hölzernen Rolle gegen die bleiernen Gewichte vernachlässigt werden darf. Daraus folgt dann

$$t' = 2t \text{ und } t'' = \tfrac{1}{2}t.$$

Ich stelle nun die Versuche, welche mehrmals wiederholt wurden, zusammen:

Kilogramme	1		4	
Radius	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	1.
Halbsekunden bei 30 Gramm Uebergewicht	$4\frac{1}{2}$	8	10	19
bei 50 Gramm	$3\frac{1}{2}$	6	7	13

Discussion dieser Resultate:

1) Die Abweichungen 8 und 10, sowie 6 und 7 zeigen die Reibung an.

2) In den Verhältnissen $4\frac{1}{2}$ zu 8, $3\frac{1}{2}$ zu 6, wobei die Theile der vom Metronom geschlagenen Halbsecunden auf wenig sicherer Schätzung beruhen, zeigt sich auch der schon beregte Einflufs des Trägheitsmomentes der Rolle. Will man diesen in Erwägung ziehen, so kann man, 1 Grm. am Ende des Radius 1 als Einheit benutzend, etwas weni-

ger als $\frac{1}{4}$ des Gewichtes der Rolle für deren Trägheit
ment nehmen, das ist 60 Grm. So bekommt man

$$\frac{1}{\frac{1000}{4}+60} \cdot t''^2 = \frac{1}{1000+60} \cdot t^2,$$

woraus

$$t'' = \tfrac{1}{2} t \sqrt{\frac{1240}{1060}} = \tfrac{1}{2} t \,.\, 1{,}08.$$

3) Ebenso käme hinsichtlich der Verhältnisse 10 zu
und 7 zu 13

$$\frac{1}{4000+60} t'^2 = \frac{1}{1000+60} \cdot t^2$$

woraus

$$t' = 2t \sqrt{\frac{1015}{1060}} = 2t \,.\, 0{,}98.$$

4) Die theoretische Fallhöhe s bei 30 Uebergew
(am Hebelarme 1), der trägen Masse $\frac{1060}{g}$ und der Fall
von $\frac{8}{2}$ Secunden ergiebt sich als

$$s = \frac{1}{2} \cdot \frac{30}{1060} g \,.\, 16 = 2{,}22 \text{ Meter, statt } 1{,}85.$$

Die Fallzeit von 7 Halbsecunden würde schon zu we
ergeben haben, nämlich 1,70

$$(g = 9{,}81).$$

5) Vergleicht man endlich das Uebergewicht 30 ne
der Fallzeit 8 mit dem Uebergewicht 50 nebst der F
zeit 6, so kommt man auf die Producte

$$3 \,.\, (\tfrac{8}{2})^2 \text{ und } 5 \,.\, (\tfrac{6}{2})^2,$$

welche wirklich nahe übereinstimmen.

XIV. *Erythroskop und Melanoskop;* *von E. Lommel.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus Zöller's ökon. Fortschritten 1871 No. 6.)

Hr. Simmler hat in Pogg. Ann. Bd. CXV, (1862) S. 599 einen kleinen Apparat, von ihm *Erythrophytoskop* genannt, beschrieben, welcher wegen seiner überraschenden Wirkung in weiteren Kreisen bekannt zu werden verdient, als diefs bis jetzt der Fall gewesen zu seyn scheint. Das *Erythrophytoskop* besteht (nach einer von Wild angegebenen Modification) aus zwei übereinandergelegten farbigen Glasplättchen, einem blauen Kobaltglas und einem dunkelgelben Eisenoxydglas; zwei solche Paare, für jedes Auge eins, sind brillenartig in einen mit mattschwarzem Papier überzogenen und mit einem Ausschnitt für die Nase versehenen Carton gefafst. Man kann auch die Fassung mit einem passend ausgeschnittenen Rande versehen, welcher den Umgebungen der Augen sich anschmiegend seitliches Licht möglichst fernhält.

Betrachtet man durch eine solche Brille, am besten von einem schattigen Standpunkt aus, eine sonnenbeglänzte, vegetationsreiche Landschaft, so erscheinen die Pflanzen *leuchtend corallenroth,* der Himmel prächtig cyanblau, die Wolken röthlich violett, das Erdreich in verschiedenen Abstufungen violettgrau. Dabei ist dem Landschaftsbilde weder der anmuthige Wechsel von Licht und Schatten, noch der Reichthum der Farben verloren gegangen, diese scheinen vielmehr an Reinheit mit Sättigung gewonnen zu haben; der frischgeflügte Acker-Grund hebt sich in schwarzvioletter Neutraltinte kräftig ab von dem zarten Violettgrau des sandigen Weges; über dem herrlich blaugrünen See wölbt sich tiefblau der Himmel, an dem rosige Wolken schweben; aber geradezu märchenhaft wirkt das lichte Roth, in welches das gewohnte Grün der Pflanzen wie durch einen Zauber verwandelt erscheint.

Nur dem vegetabilischen Grün kommt die Eigenschaft zu, durch ein solches Glas betrachtet roth zu erscheinen; andere grüne Gegenstände, z. B. grün angestrichene Fensterläden oder Gartenzäune, grün gefärbte Papiere usw. werden einfach dunkelgrün gesehen.

Diese merkwürdige Wirkung des Erythrophytoskop läfst sich leicht erklären aus den optischen Eigenschaften der Gläsercombination einerseits und jenen des Blattgrüns andererseits.

Untersucht man das durch das blaue Kobaltglas durchgegangene Licht spectroskopisch, so findet man, dafs folgende Strahlengattungen darin enthalten sind: das äufserste Roth bis zur Fraunhofer'schen Linie *B* (bis 28 [1]), mit grofser Lichtstärke; ein schmaler und lichtschwächerer Streifen Gelbgrün (von 55 bis 60); endlich das Grün, Blau und Violett (von 77 an) bis ans Ende des Spectrums sehr lichtstark. Für die übrigen Theile des Spectrums (von 28 bis 55, von 60 bis 77) ist das Glas nahezu undurchsichtig, es »*absorbirt*« dieselben.

Das gelbe Glas dagegen läfst das gesammte Roth, Orange, Gelb und Grün (bis 80) vollkommen gut durch, schwächt aber das Blaugrün und Blau bis *G* (127), und absorbirt vollständig das Violett von *G* an.

Die beiden Gläser mit einander combinirt, sind daher nur für folgende Theile des Spectrums durchsichtig: für das äufserste Roth vor *B*, stark; für Gelbgrün zwischen 55 und 60 schwach; für Blaugrün und Blau zwischen 77 und 127, wovon jedoch nur das mittlere Blau ziemlich stark erscheint. Das gelbe Glas hat nur den Zweck, das vom Kobaltglas reichlich durchgelassene Blau und Violett so weit zu dämpfen, dafs es das im Vergleich mit anderen Theilen des Spectrums wenig lichtstarke äufserste Roth, auf welches es hier vorzugsweise ankommt, nicht mehr überwuchere.

Analysirt man in ähnlicher Weise das durch ein grünes Pflanzenblatt durchgegangene Licht, so findet man, dafs es

1) Die Zahlen beziehen sich auf die gewöhnlich gebrauchte Scale des Steinheil'schen Spectroskops, die Linie *D* bei 50 angenommen.

das äufserste Roth bis nahe an B vollkommen ungeschwächt, dann ziemlich lichtstark das Roth, Orange, Gelb und Grün zwischen *C* und *E* enthält. Im brechbareren Theile des Spectrums beginnt die Verdunkelung schon bald hinter *E* (72), das verdunkelte Grün, Blau und Violett bleibt aber noch sichtbar bis jenseits der Mitte von *F* und *G*; von hier an herrscht völliges Dunkel. Aber besonders charakteristisch ist, daſs *das mittlere Roth zwischen B und C beinahe ganz fehlt*, in dem es von dem Pflanzenblatt fast vollständig verschluckt wird; im Spectrum erscheint daher zwischen *B* und *C ein dunkler Streifen* [1]).

Der dunkle Streifen im Roth, wie ihn das in lebenden grünen Blättern enthaltene *feste* Chlorophyll giebt, unterscheidet sich jedoch in Lage und Aussehen deutlich von demjenigen einer Blattgrün*lösung*. Beim *gelösten* Chlorophyll beginnt der schwarze Streifen erst *hinter B* (bei 29); beim *festen* Chlorophyll der lebenden Blätter dagegen beginnt er schon merklich *vor B* (bei 27) und erstreckt sich bis hinter *C* (bis 36); tiefschwarz zeigt er sich aber nur in seiner ersten Hälfte, die zweite Hälfte ist blos verdunkelt, so daſs er aus zwei unmittelbar an einander stoſsenden Streifen zu bestehen scheint, einem völlig schwarzen (27 bis 32) und einem schattenartig dunkeln (32 bis 36) [2]).

1) Vergl. »Ueber das Verhalten des Chlorophylls zum Licht«. Oekon. Fortschr. No. 3, 1871. (Siehe auch das nächste Heft der Ann. S. 568.)

2) Befremdlich erscheint eine Mittheilung vom Hrn. Prof. J. J. Müller in Freiburg über »das Grün der Blätter« in Pogg. Ann. Bd. CXLII, S. 615. Als Hr. Müller »ein Handspectroskop gegen die Rückseite eines frischen Blattes richtete, dessen Vorderseite von der Sonne beschienen war, beobachtete er ein Spectrum, welches sich ohngefähr von *F* bis *B* erstreckte, aber auf dieser ganzen Strecke *nicht eine Spur der dunkeln Absorptionsbänder zeigte*, welche für das Chlorophyll so charakteristisch sind.«

Der wahre Sachverhalt ist der oben im Text angegebene; das Grün der Blätter zeigt nicht nur die Absorption im Violett, sondern *stets auch den charakteristischen dunkeln Streifen im Roth zwischen B und C*.

Ich habe in dieser Hinsicht eine groſse Anzahl grüner Blätter aus den verschiedensten Pflanzenfamilien mittelst eines Steinheil'schen

Die grüne Farbe, in welcher uns die Pflanzen erschei‑
hat dieselbe Zusammensetzung wie das durch ein ein‑
es Blatt gegangene Licht; indem das Sonnen‑ oder Ta‑
cht die Blätter bescheint, dringt es bis auf eine gewisse
e in das chlorophyllhaltige Zellgewebe ein, und gelangt,
dem ihm die oben genannten Strahlengattungen durch
orption entzogen sind, aus den noch übrigen gemischt
unser Auge. Das von den Pflanzen zurückgestrahlte in
er Mischung dem Auge grün erscheinende Licht enthält
r folgende Bestandtheile: *Das äufserste Roth bis nahe
B vollkommen ungeschwächt*; das Roth, Orange, Gelb
Grün zwischen *C* und *E* mit ziemlich grofser Licht‑
ke, endlich Dunkelgrün, Blau und Dunkelblau nur
vach bis etwa zur Mitte zwischen *F* und *G*; *es enthält
egen gar nicht oder nur äufserst schwach das Roth
chen B und C*, und eben so wenig das Dunkelblau und
lett von der Mitte zwischen *F* und *G* an.

Man kann sich leicht überzeugen, dafs das von den
nzen *zerstreut zurückgeworfene* Licht in der That die

pectroskops untersucht. Alle, Monocotylen und Dicotylen, Coniferen
nd Farne, Laub‑ und Lebermoose, jüngere und ältere, hell‑ und dun‑
elgrüne Blätter, zeigen sowohl im durchgegangenen wie im reflectirten
icht den Absorptionsstreifen zwischen *B* und *C* als *dicken dunkeln
Balken*. Die von Hrn. Müller speciell namhaft gemachten Pflanzen
nachen hievon keine Ausnahme. Auch im Mikrospectroskop zeigt jedes
inzelne Chlorophyllkorn den genannten dunkeln Streifen.

Der irrthümliche Befund des Hrn. Müller läfst sich vielleicht in
olgender Weise erklären. Das äufserste Roth, welches durch die grü‑
en Blätter reichlich durchgeht und zurückgeworfen wird, wurde wegen
les geringen Eindrucks, den es im Vergleich mit dem übrigen Roth,
Orange Gelb und Grün auf unser Auge macht, übersehen. Hr. Müller
ah daher nur ein continuirliches Spectrum, welches von *F* bis *C* (nicht
is *B*!) sich erstreckte. Nun waren aber in dem zur Beobachtung ver‑
wendeten Handspectroskop »die Linien *D*, *C* und *B* nicht deutlich er‑
kennbar, so dafs die Gränzen der Spectra auf der rothen Seite nur
durch Schätzung bestimmt werden konnten.« Bei dieser Schätzung
scheint ein Fehler begangen, nämlich die Linie *C* für die Linie *B* ge‑
nommen worden zu seyn.

Eine *richtige* Abbildung des Spectrums des Grüns der Blätter von
Hrn. Hagenbach findet sich in Pogg. Ann. Bd. CXLI. Taf. II Fig. 9.

hier angegebene Zusammensetzung hat. Es genügt, *das Spaltrohr des Spectroskops ins Freie hinaus auf eine gut beleuchtete Baum- oder Strauchgruppe zu richten.* Man sieht alsdann genau das nämliche Spectrum, welches oben für das durch ein Pflanzenblatt *durchgegangene* Licht beschrieben wurde; sowohl die Absorption im Violett als auch der dunkle Streifen im mittleren Roth sind auf diese Weise deutlich zu erkennen.

Es ist klar, dafs nur die durch das Pflanzenblatt absorbirten, d. h. die von ihm verschluckten und zurückbehaltenen Strahlen in den Zellen chemische Arbeit verrichten können; zurückgestrahlt werden nur jene, welche zu solcher Arbeit nicht verwendet worden sind. Wir können daher auch sagen, *dafs das grüne von den Pflanzen zurückgestrahlte Licht eine Mischung ist aus jenen Strahlengattungen, welche die Pflanze zu ihrer Lebensthätigkeit nicht verwerthen kann und daher als unbrauchbar wegwirft.*

Die Wirkung unserer Gläsercombination hinsichtlich der Pflanzen läfst sich jetzt leicht erklären. Von allen durch die Pflanze zurückgestrahlten Lichtgattungen läfst das Glas nur das äufserste Roth reichlich, und eine schmale Portion Gelbgrün spärlich durchgehen; die Pflanzen müssen daher eine aus viel Rubinroth und wenig Gelbgrün gemischte Nüance, welche wir oben »Corallenroth« genannt haben, zeigen.

Der klare Himmel, dessen Licht die weniger brechbaren Strahlen spärlich, die brechbareren dagegen reichlich enthält, wird eine aus wenig Blaugrün und viel Blau gemischte cyanblaue Farbe zeigen. Die Wolken, wie alle weifsen Gegenstände, welche das Sonnenlicht in unveränderter Mischung zurückwerfen, erscheinen in einer aus sämmtlichen von dem Glase durchgelassenen Lichtarten gemischten röthlich violetten Färbung. Grüne Pigmente, z. B. Schweinfurtergrün, Grünspan usw., welche die rothen Strahlen absorbiren und vorzugsweise Gelb, Grün und etwas Blau zurückwerfen, werden in einer aus viel Blaugrün und wenig Blau gemischten dunkelgrünen Farbe gesehen.

e Pflanzen durch das
hytoskop betrachtet er-
sich ihr noch ein wenig
se Beimischung vermei-
es ein *hellrothes* Ueber-
blauen Kobaltglas ver-
wie das Eisenoxydglas
ade da, wo der helle
hinfällt, einen dunkeln
Combination läfst also
rerseits Blaugrün und
Die Wirkung ist der
ytoskops ähnlich, nur
einen in reinem leuch-
violettblau, die Wolken

durchsichtige Substanz,
deren durchgelassenes
wie das der genannten
hnlichen Effect hervor-
schwefelsaurem Indigo
in einen parallelwandi-
h allein schon als Ery-
e Farben durch beige-
Indigolösung reichlich
Auch eine Lösung von
ltglase combinirt, giebt

als falsch erkannte Mei-
enen Apparate wahrge-
en von der Fluorescenz
entschieden verworfen
Chlorophyll*lösung* ent-
em Spectralbezirk von
n es vorhanden wäre,
durchgehen. Fluores-
denn das *feste* Chloro-

phyll, so wie es
escirt überhaupt
Das Erythro
Abentheuerlich
gesättigteren Far
sondern erhöht
wollen jetzt noc
lernen, welche z
Landschaftsbildes
Blattgrüns zu ve
der Weise zur A
Die Combina
dunkelrothen Ueb
läfst nur das äufs
her alle Gegenstä
dunkler rubinroth
fserste Roth in
aufserordentlich h
Eine sonnenb
eine weifse Wol
Auge gesehen du
sich jetzt hell au
für das blofse A
scheint hell, der
malerische Wirk
ob Rasen, Sträu
Wir wollen
teter Weise brille
Combinirt ma
und Orange bis
hellvioletten Glas
dämpft, so geh
mittlere Roth in
ance dieser Com
unterscheiden.
ganz eben so gese
zen dagegen ersch

phyll, so wie es in den Pflanzenblättern enthalten ist, fluorescirt überhaupt nicht.

Das Erythrophytoskop, indem es die Pflanzenwelt ins Abentheuerlich umfärbt und die übrigen Gegenstände mit gesättigteren Farben schmückt, beeinträchtigt nicht nur nicht, sondern erhöht noch die Anmuth der Landschaft. Wir wollen jetzt noch zwei andere Gläsercombinationen kennen lernen, welche zwar ihrer Einfarbigkeit wegen den Reiz des Landschaftsbildes vermindern, dafür aber *das Verhalten des Blattgrüns zu verschiedenartigem rothen Licht* in belehrender Weise zur Anschauung bringen.

Die Combination eines blauen Kobaltglases mit einem *dunkelrothen* Ueberfangglas (Rubinglas, Kupferoxydulglas) läfst nur das äufserste Roth vor *B* durch. Es werden daher alle Gegenstände durch dieselbe betrachtet heller oder dunkler rubinroth gesehen. Die Pflanzen, welche das äufserste Roth in reichlicher Menge ausstrahlen, erscheinen aufserordentlich *hell*.

Eine sonnenbeschienene Baumkrone erscheint so hell als eine weifse Wolke; das Blätterwerk, welches mit blofsem Auge gesehen dunkel vom klaren Himmel absticht, zeichnet sich jetzt hell auf dunklem Grunde ab; der Rasen, welcher für das blofse Auge dunkler ist als der bekieste Weg, erscheint hell, der Kiesweg dunkel. Man erhält den für die malerische Wirkung freilich wenig günstigen Eindruck, als ob Rasen, Sträucher, Bäume weifs gepudert wären.

Wir wollen diese Gläsercombination, in oben angedeuteter Weise brillenartig gefafst, als *Erythroskop* bezeichnen.

Combinirt man ferner ein *dunkelrothes* nur für Roth und Orange bis *D* hin durchgängiges Rubinglas mit einem hellvioletten Glas, welches das äufserste Roth und das Orange dämpft, so geht durch beide Gläser zusammen nur das mittlere Roth in erheblicher Stärke durch. Die rothe Nüance dieser Combination ist von der der vorigen kaum zu unterscheiden. Himmel, Wolken, Häuser, Erdreich werden ganz eben so gesehen wie durch das Erythroskop, die Pflanzen dagegen erscheinen *dunkel*, fast schwarz. Der Grund

s rothe Licht zwischen *B*
rzugsweise durchsichtig ist,
birt und nur spärlich zu-
en müfsten noch dunkler
uch noch die Antheile des
ne immer noch, wenn auch
bination hindurchgehen, völ-
aber nicht, einen durch-
mmenstellung solcher) auf-
pectralbezirk von *B* bis *C*
Combination giebt jedoch
tung; wir wollen sie *Mela-*

bten Brillen« erläutert uns
sie zeigt uns den enormen
r Pflanzen zu dem äufser-
ittleren Roth andrerseits.
das äufserste Roth vor *B*
gestrahlt wird, und sonach
dung gelangte.
gt, dafs das mittlere Roth
lanzen verschluckt und zu-
durch das Chlorophyll so
dabei mit hoher mechani-
ahlen aber sind es, welche
nze vorzugsweise anregen[1]).

ammer) 1871.

XV. Ueber d... pelbi...

(Aus d. Mon...

Die subjectiven ...
pelbildern eines ...
Gläsern entstehen ...
tersuchungen gew...
den analogen Ers...
treten, wenn ma...
eine den Dimensi...
einem undurchsich...
sich scheinbar um...
Licht allein von d...
terfläche gespiegel...
das zusammenfalle...
abgeblendet wird. ...
Versuches diefs zu...
men, so mufs ma...
machen, dafs die ...
ander fallen, wob...
greifenden object...
schmal werden ...
S. 158 und neue...
polarisirten Lichtes...
birende Media die ...
scheinungen hervo...
dem Fechner (...
merksam gemacht ...
nehmend an Sch...
man die farbigen ...
durch es mir mög...
von der Hinterfläch...
tionszustand zu un...

XV. *Ueber die subjectiven Farben an den Doppelbildern farbiger Glasplatten;* von *H. W. Dove.*

(Aus d. Monatsbericht d. K. Akad. d. Wiss. April 1871.)

Die subjectiven Farbenerscheinungen, welche an den Doppelbildern eines Schatten werfenden Körpers auf farbigen Gläsern entstehen, sind der Gegenstand mannigfacher Untersuchungen geworden. In geringerem Grade ist das bei den analogen Erscheinungen der Fall, welche dann hervortreten, wenn man statt des Schatten werfenden Körpers eine den Dimensionen desselben entsprechende Spalte in einem undurchsichtigen Schirm anwendet, wobei die Farben sich scheinbar umkehren, weil nun sich die Stellen, wo das Licht allein von der Vorderfläche und allein von der Hinterfläche gespiegelt wird, gegenseitig vertauschen, während das zusammenfallende Licht beider Spiegelungen vollständig abgeblendet wird. Will man bei dieser Modification des Versuches diefs zusammenfallende Licht zugleich wahrnehmen, so mufs man die Oeffnung in dem Schirme so grofs machen, dafs die entstehenden Bilder theilweise über einanden fallen, wobei bei dünnen Gläsern allerdings die übergreifenden objectiv und subjectiv gefärbten Ränder sehr schmal werden. Im Jahr 1838 habe ich (Pogg. Ann. 45 S. 158 und neue Farbenlehre S. 274) durch Anwendung polarisirten Lichtes, durch prismatische Analyse und absorbirende Media die Bedingungen, unter welchen beide Erscheinungen hervortreten, näher zu erläutern gesucht, nachdem Fechner (Pogg. Ann. Bd. 44 S. 225) darauf aufmerksam gemacht hatte, dafs die subjectiven Farben ausnehmend an Schönheit und Deutlichkeit gewinnen, wenn man die farbigen Gläser hinten mit Spiegelfolie belegt, wodurch es mir möglich wurde, das von der Vorderfläche und von der Hinterfläche reflectirte Licht durch ihren Polarisationszustand zu unterscheiden. Die Frage, ob die auf ver-

schiedenfarbigen Gläsern sehr verschieden gefärbten Nebenbilder nur subjectiv gefärbt seyen, objectiv hingegen identisch, wurde dadurch bejaht, dafs ihre Spectra identisch sich zeigten, während an den Spectris der sie erzeugenden Farben die Unterschiede der Absorptionsspectra sich entschieden geltend machten.

Bei diesen Versuchen ist aber eine Frage nicht erledigt worden, ob die subjective Farbe in voller Strenge die Ergänzungsfarbe der sie hervorrufenden objectiven Farbe sey, d. h. ob sie mit dieser zusammenfallend wirkliches Weifs gebe. Entspricht nämlich die Intensität der subjectiven Färbung der Intensität der sie hervorrufenden objectiven Farbe, so kann jene nur dann die wahre Ergänzungsfarbe dieser seyn, wenn die Intensität des von der Vorderfläche reflectirten farblosen Lichtes gleich ist der Intensität des von der Hinterfläche reflectirten farbigen. Ist jenes Licht heller als dieses, so wird der subjectiven Färbung weifses Licht sich hizufügen, im umgekehrten Falle farbiges.

In Pogg. Ann. Bd. 71 S. 110 (Farbenlehre S. 223) habe ich folgenden Versuch beschrieben: »Auf das glänzende Knöpfchen eines Kaleidophon fiel das Licht einer Kerze, während das Tageslicht durch allmähliges Schliefsen des Fensterladens so regulirt wurde, dafs neben dem orangegelben, durch Reflex der Kerze entstehenden Lichtpunkt ein gleich heller von weifsem Tageslicht fiel. Es wurde nun der Stab, welcher das Knöpfchen trug, in schwingende Bewegung gesetzt, und auf diese Weise zwei genau gleichgestaltete Lichtlinien erhalten, eine objectiv orange, die andere prachtvoll subjectiv gefärbt. Die Durchschnittspunkte dieser Curven scheinen nicht vollständig weifs«. Dieser Versuch ist nicht entscheidend, eben weil die Gleichheit beider Beleuchtungen nur durch Schätzung erhalten wurde. Es handelt sich also darum, eine Methode zu finden, bei welcher die Gleichheit in aller Strenge erhalten werden kann.

Legt man auf einen gut polirten Metallspiegel ein dünnes farbiges Glas, so ist das von der Hinterfläche gespiegelte Licht viel intensiver als das von der Vorderfläche zu-

rückgesendete. Ist hingegen bei einem dicken Glase die Absorption sehr bedeutend, so findet das Umgekehrte statt. Es ist daher einleuchtend, dafs bei allmählig zunehmender Dicke die Intensität beider Bilder durch ein Uebergangsstadium vollständiger Gleichheit hindurchgehen mufs. Aus diesem Grunde habe ich statt farbiger an der Hinterfläche mit Spiegelfolie belegter Planscheiben als spiegelnde Vorrichtung prismatische Platten angewendet, bei welchen die Hinterfläche einen sehr spitzen Winkel mit der Vorderfläche macht. Diese gewähren aufserdem den Vortheil, dafs die bei Planscheiben äufserst schmalen übergreifenden Ränder nun eine erhebliche Breite erhält, was für die Beurtheilung der Farbe äufserst vortheilhaft ist. Da aber möglicher Weise die Veränderung der Dicke der Platte nicht ausreicht, um jenen Durchgang zu erhalten, so wurden drei Methoden, die relative Intensität der Doppelbilder zu verändern, combinirt. Diese sind:

1) Die früher erwähnte Steigerung des innerlich gespiegelten Lichtes durch Belegen mit Spiegelfolie.

2) Die auch bei farblosen Platten ungleiche Veränderung der Intensitäten des äufserlich und innerlich gespiegelten Lichtes durch Veränderung des Einfallswinkels.

3) Die sich steigernde Absorption in farbigen prismatischen Platten, wenn man unter dem unveränderten Einfallswinkel diese senkrecht auf die Richtung ihrer Kante für das ruhende Auge verschiebt.

Diese Methoden lassen sich in ihrer Combination in gleicher Weise bei Tages- und Lampenbeleuchtung anwenden. Für Tagesbeleuchtung betrachtet man bei der Verschiebung der spiegelnden Platte die weite, runde, durch das Himmelslicht beleuchtete Oeffnung eines Schirmes, für Abendbeleuchtung eignet sich am besten die Betrachtung der milchweifsen Glocke einer hellen Lampe. Prismatische Scheiben stark absorbirender Flüssigkeiten, wie Indigolösung, erhält man am bequemsten durch capillares Aufsaugen zwischen schwach geneigten in dieselbe tauchenden farblo-

sen Planscheiben, von denen die hintere auf ihrer Rückseite mattgeschliffen ist.

Der Einfluſs der prismatischen Form der Gläser tritt sehr deutlich durch folgende Versuche hervor. Man legt eine farbige Planscheibe auf einen gut polirten Stahlspiegel, und erhält die von der Vorder- und Hinterfläche entstehenden Bilder der Dicke des Glases entsprechend schwach an den Rändern übergreifend, und hier an der einen Seite die objective, an der anderen die subjective Farbe. Neigt man nun das farbige Glas gegen den ruhenden Spiegel, so daſs sich zwischen denselben ein Luftprisma von zunehmender Neigung seiner Seitenflächen bildet, so entsteht, während die Helligkeit der übergreifenden Ränder bei dem Wegfall der Belegung erheblich abnimmt, nun ein drittes Bild, welches sich beliebig gegen das Bild von der Vorderfläche verschieben läſst, so daſs sowohl der objetive als subjective Theil eine groſse Ausdehnung gewinnt. Hierbei fallen natürlich die Unterschiede weg, welche der zunehmenden Absorption bei wirklich prismatischen Gläsern ihre Entstehung verdanken.

Die hier beschriebenen Versuche geben also ein einfaches Mittel an die Hand, die subjectiven Farben für eine gegebene Beleuchtung in gröſster Stärke zu entwickeln, und durch prismatische Analyse des Lichtes in dem Raume des Ueberdeckens sich zu überzeugen, daſs sie in der That die Ergänzungsfarbe der sie hervorrufenden objectiven Farben sind.

Betrachtet man die auf einem Metallspiegel liegende oder hinten mit Spiegelfolie belegte prismatische Platte mit einem Nicol unter dem Polarisationswinkel der vom weiſsen Tageslicht beleuchteten Vorderfläche, so wird bei der Drehung des Nicols das äuſserlich gespiegelte Licht allmählig bis zum Verschwinden geschwächt. Während die Intensität der objectiven Farbe des Glases ununterbrochen zunimmt, der Eindruck derselben also immer gesättigter wird, färbt sich das vorher an der Stelle des Zusammenfallens beider Bilder gesehene Weiſs immer stärker, bis es beim Verschwinden des Nebenbildes zuletzt die objective Farbe voll-

kommen angenommen hat. In entsprechender Weise treten also bei dem Vor- und Zurückdrehen des Nicols dieselben Erscheinungen ein, als wenn man bei unverändertem Einfallswinkel das Auge von dem dünnern Theil der Platte nach dem dicken hin oder in entgegengesetztem Sinne bewegt.

Auf einer Verminderung der Intensität des von der Vorderfläche reflectirten Lichtes beruht es ferner, dafs sie die Färbung der Platte steigert, wenn man die Vorderfläche behaucht.

Es ist selbstverständlich und wird durch die Versuche vollständig bestätigt, dafs unter den Bedingungen, wo die übereinander fallenden Bilder Weifs geben, auch die subjective an dem Rande eines Schatten werfenden Körpers hervortretende Farbe ihre gröfste Intensität erhält.

XV. *Anwendung von Hohlspiegeln für die Poggendorff'sche Spiegelvorrichtung; von J. Müller.*

Um die Poggendorff'sche Spiegelvorrichtung zu objectiver Darstellung zu verwenden, wurden bisher die von einer Lichtlinie ausgehenden Strahlen nach ihrer Reflexion von dem Planspiegel durch eine passend aufgestellte Linse auf eine Scale projicirt. In dieser Weise ist u. a. auch das Meifsner-Meyerstein'sche Spiegelgalvanometer benutzt worden. Die Anwendung von Linsen zu dem fraglichen Zweck ist aber nicht allein umständlich, sondern sie macht auch, wenn die Linsen unverändert an ihrer Stelle stehen bleiben, eine wenn auch nur annähernd genaue Messung unmöglich.

Diese Uebelstände fallen weg, wenn man mit Beseitigung der Linsen *Hohlspiegel* von entsprechenden Dimen-

el in Anwendung bringt, wie ich
rfolge sowohl bei dem Meyer-
ometer als auch bei meinem, im
nalen beschriebenen Apparate zur
Ausdehnung fester Körper gethan
te wurde der Planspiegel *s* Fig. 3
itirten Bandes durch einen Hohl-
nnweite und 8 Centimeter Durch-
horizontale, durch eine dahinter
rleuchtete Spalt *q* Fig. 5 Taf. VI
lspiegel *s* entfernt war, fiel das
ltes auf den 3 Meter vom Hohl-
afsstab (NB. bei Weglassung der
sem Arrangement ein Zinkstab in
, so geht das Spiegelbild *m* unge-
die Höhe, wenn die Temperatur
öht wird. Die an dem Maafsstab
kann aber nun ohne Weiteres als
e Gleichung 1) auf Seite 673 ein-
an den Ausdehnungscoëfficienten

lvanometern anzubringenden Hohl-
ne merklich kleinere Brennweite,
bedeutend kleineren Durchmesser
Spiegelgalvanometer angebrachte
Centimeter Durchmesser.
en Zwecken benutzten Hohlspiegel
hen Institut von Nietsche und
v (Brandenburg) bezogen.
871.

(L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

DER

I. Ther...
vo...

C. Beryllerd...

24. Die Ses...
Eisens bilden bek...
schaftliche Eigensc...
Oxyden, deren a...
pelsalze der Schw...
dungen sind. Ob...
schliefse und die...
Magnesiakalk-Reih...
ist noch immer ei...
Ich habe deshalb...
etwas genauer un...

Die *Beryllerde*...
men rein und sch...
wendet; das Salz ha...
Es wurde in Wass...
der angegebenen F...
Concentration war...
wandte. Die Lösu...
für jedes Molecül...
drat angewendet w...
vollständig, indem...
Säuremenge ausreic...
Lösungen war nun...

1871. ANNALEN №. 8.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXLIII.

I. *Thermochemische Untersuchungen; von Julius Thomsen.*

(Schlufs von S. 396.)

C. Beryllerde, Thonerde, Chromoxyd und Eisenoxyd.

24. Die Sesquioxyde des Aluminiums, Chroms und Eisens bilden bekanntlich eine besondere, durch gemeinschaftliche Eigenschaften wohl charakterisirte Gruppe von Oxyden, deren ausgezeichnetste Verbindungen die Doppelsalze der Schwefelsäure (Alaune) und die Chlorverbindungen sind. Ob die Beryllerde sich diesen Oxyden anschliefse und die Formel Be^2O^3 habe, oder ob sie der Magnesiakalk-Reihe angehöre und die Formel BeO besitze, ist noch immer eine nicht hinlänglich beantwortete Frage. Ich habe deshalb das Neutralisationsverhalten dieser Base etwas genauer untersucht.

Die *Beryllerde* wurde als schwefelsaures Salz, vollkommen rein und schön in Quadratoctaëdern krystallisirt, angewendet; das Salz hatte die Zusammensetzung $BeSO^4 + 4H^2O$. Es wurde in Wasser gelöst, so dafs für jedes Molecül nach der angegebenen Formel 400 Molecüle Wasser kamen; die Concentration war demnach die gewöhnlich von mir angewandte. Die Lösung wurde mit Kalihydrat zersetzt, indem für jedes Molecül Beryllerde $\frac{2}{3}$, 1, $\frac{4}{3}$ und 2 Molecüle Kalihydrat angewendet wurden; im letzten Falle ist die Zersetzung vollständig, indem das Kali zur Neutralisation der ganzen Säuremenge ausreicht. Das allgemeine Verhalten dieser Lösungen war nun folgendes.

nalen Beryllsulphats reagirt stark
sung $\frac{2}{3}$ Molecül Kalihydrat hinzu-
in Niederschlag und die Reaction
ihrend stark sauer, obgleich nur
ttigt ist. Wird die Lösung des
Kalihydrat versetzt, so bildet sich
ag, und die Lösung reagirt fort-
gleich nur die Hälfte der Säure
n $\frac{3}{2}$ Molecüle Kalihydrat hinzuge-
reichlicher Niederschlag, und die
ch sauer; es sind jetzt $\frac{3}{4}$ der Säure-
en endlich 2 Molecüle Kalihydrat
Fällung vollständig und die Flüs-
ach alkalisch.
en zeigt die *Thonerde*. Wird eine
sung von Alaun mit Natron ver-
standene Niederschlag wieder auf,
lecül der Alaunlösung $\frac{3}{2}$ Molecüle
den sind, beginnt eine constante
st aber noch immer sauer. Wird
ergröfsert, so vermehrt sich der
enn 5 Molecüle Natronhydrat hin-
tt eine neutrale Reaction der Flüs-
die $\frac{5}{6}$ der ganzen Säuremenge an
die Natronmenge auf $5\frac{1}{2}$ Molecüle
alkalische Reaction der Flüssig-
st vollständig; ein Sechstel der
emnach als basisches Salz nieder-

bei der Thonerde früher eintritt
ist doch die Analogie in dem Ver-
deutlich; während die Beryllerde
ganz von den Basen der Magne-

che, in welcher die schwefelsaure
lihydrat, theils mit Chlorbarium
des:

No.	n	T
436	$\frac{2}{3}$	18,0
437	1	17,8
438	$\frac{4}{3}$	17,8
439	2	18,0
440	„	17,8

In allen diesen
$p = 11$ Grm. Aus
tralisationswärme d
die der Chlorwasse
Es bezeichne de
ryllerde, Q das de
drats; die in den e
tion läfst sich dann

$(RQ, nK) = \frac{n}{2}(K$

Setzen wir $n = 2$,

$(K$

da nun (K^2, Q) d
Kali oder 31288^c b
sationswärme der s

$(R, Q) =$

Setzen wir nun su
der entsprechenden
entwicklung, welche
ryllerde auf versch
steht, oder indem

$(\mathrm{Be\,S\,\Theta^4\,Aq},\ n\mathrm{K\,\Theta\,H\,Aq})$

No.	n	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
436	$\frac{2}{3}$	$18^0{,}0$	$18^0{,}000$	$18^0{,}062$	$18^0{,}452$	350^c	$\frac{1}{18}$	6300^c
437	1	17,8	17,800	18,083	18,540	496	$\frac{1}{18}$	8928
438	$\frac{4}{3}$	17,8	17,805	18,425	18,870	619	$\frac{1}{18}$	11142
439	2	18,0	17,845 17,735	18,102 18,140	19,000 18,970	842 846	$\frac{1}{18}$	15192

$(\mathrm{Be\,S\Theta^4\,Aq},\ \mathrm{Ba\,Cl^2\,Aq})$

No.	n	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
440	„	17,8	17,773	17,860	18,260	359	$\frac{1}{18}$	6660

In allen diesen Versuchen ist $a = b = 400$ Grm. und $p = 11$ Grm. Aus den ersten Versuchen resultirt die Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze, aus dem letzten die der Chlorwasserstoffverbindung.

Es bezeichne der Kürze halber R das Molecül der Beryllerde, Q das der Schwefelsäure und K das des Kalihydrats; die in den ersten vier Versuchen stattfindende Reaction läſst sich dann folgendermaſsen auflösen:

$$(RQ,\ nK) = \frac{n}{2}(K^2,\ Q) + (R,\ (1-\frac{n}{2}),\ Q) - (R,\ Q) = \frac{r}{s}.$$

Setzen wir $n = 2$, so ist nach Versuch No. 439

$$(K^2,\ Q) - (R,\ Q) = 15192^c;$$

da nun $(K^2,\ Q)$ die Neutralisationswärme des schwefelsauren Kali oder 31288^c bezeichnet, so erhalten wir als Neutralisationswärme der schwefelsauren Beryllerde

$$(R,\ Q) = \mathrm{Be\,H^2},\ \mathrm{H^2\,S\,\Theta^4\,Aq}) = 16096^c.$$

Setzen wir nun successive $n = \frac{4}{3}$, 1 und $\frac{2}{3}$ unter Benutzung der entsprechenden Werthe für $\frac{r}{s}$, so resultirt *die Wärmeentwicklung, welche durch die Reaction eines Molecüls Beryllerde auf verschiedene Quantitäten Schwefelsäure entsteht*, oder indem wir $1 - \frac{n}{2} = m$ setzen:

m	$(\dot{B}e\,\dot{H}^2,\ m\,H^2\,SO^4\,Aq)$
$\frac{1}{3}$	6380^c
$\frac{1}{2}$	9378
$\frac{2}{3}$	11967
1	16096.

Bei der Reaction der Schwefelsäure auf Beryllerde steigt demnach die Wärmeentwicklung regelmäfsig, über doch nicht ganz proportional der Säuremenge, indem die ersten Theile der Schwefelsäure eine etwas stärkere Wärmeentwicklung zeigen als die folgenden. Berechnet für Differenzen von $\frac{1}{6}$ Mol. Schwefelsäure haben wir die Wärmeentwicklung

für das 1. und 2.	Sechstel	Molecül	2 . 3190^c
» » 3.	»	»	2998
» » 4.	»	»	2589
» » 5. und 6.	»	»	2 . 2065.

Dieses scheint mir darauf hinzudeuten, dafs das schwefelsaure Salz des Berylliums nicht der einfachen Formel $Be\,SO^4$ entspricht, so dafs das Salz wahrscheinlicher analog der schwefelsauren Thonerde zusammengesetzt ist. Ich komme sogleich hierauf wieder zurück.

25. Ob die schwefelsauren Salze der Sesquioxyde ein analoges thermisches Verhalten zeigen, ist weniger leicht zu entscheiden, weil die Fällung der basischen Salze ein Hindernifs der fortgesetzten Reaction wird. Dagegen läfst sich das Verhalten des Eisenchlorids gegen Alkali benutzen.

Wird zu einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid eine ebenfalls verdünnte Lösung von Natronhydrat hinzugesetzt, so entsteht keine dauernde Fällung von Eisenoxyd, ehe fast die ganze Chlormenge des Chlorids auf das Natrium übergeführt worden ist. Man kann nach und nach zu jedem Molecül Eisenchlorid ($Fe^2\,Cl^6$) bis 5 Molecüle Natronhydrat hinzusetzen, und der gebildete Niederschlag löst sich fast sogleich wieder; bei etwas stärkerer Verdünnung kann man selbst $5\frac{1}{2}$ Molecüle Natron hinzusetzen, ohne dafs der Niederschlag dauernd wird. Die Flüssigkeit färbt sich tief braunroth, selbst bei nur einer Parcelle von

Eisenoxyd, und sie ist als eine Lösung von Eisenoxyd in Wasser mit Chlornatrium vermischt zu betrachten; sie bietet das eigenthümliche Phänomen dar, dafs Schwefelsäure aus ihr basisch schwefelsaures Salz niederschlägt.

Ich habe *die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des Eisenchlorids mit Natronhydrat* nur in folgender Art untersucht, indem pro Molecül Chlorid 2, 3, 4 und 6 Molecüle Natronhydrat benutzt wurden. Das Detail der Versuche ist folgendes:

$(Fe^2\,Cl^6\,Aq,\ n\,Na\,\Theta\,H\,Aq)$

No.	n	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
441	2	$15{,}2^{0}$	$15{,}050^{0}$	$15{,}000^{0}$	$15{,}795^{0}$	710^{c}	$\frac{1}{24}$	17040^{c}
442	3	15,2	14,890	15,700	16,062	703	$\frac{1}{36}$	25308
443	4	18,6	18,490	17,955	19,740	1392	$\frac{1}{24}$	33408
444	6	18,6	18,550	18,275	20,644	2042	$\frac{1}{24}$	49008

Es ist in diesem Versuch $a = b = 450$ Grm. und $q = 10^{c}$.

Aus diesen Gröfsen berechnet sich nun die Wärmeentwicklung bei der Reaction des Eisenoxydhydrats auf Chlorwasserstoffsäure in verschiedener Quantität, ganz wie ich es für die Beryllerde gezeigt habe. Bezeichnet R Eisenoxyd, Q Chlorwasserstoffsäure und K Natronhydrat, so ist RQ Eisenchlorid, und es wird

$$(RQ^6,\ nK) = n(Q,\ K) + (R,\ (6-n)\ Q) - (R,\ Q) = \frac{r}{s}.$$

Da nun $(Q,\ K)$ die Neutralisationswärme des Chlornatriums oder 13744^{c} ist, so wird für $n = 6$ nach Versuch No. 444 die *Neutralisationswärme des Eisenchlorids*

$$(R,\ Q) = (Fe^2\,O^3\,\dot{H}^2\,6\,H\,Cl\,Aq) = 33456^{c}.$$

Die Werthe für die partielle Neutralisation erhält man dann aus den anderen drei Versuchen, und es wird, indem $m = n - 6$

m	$(Fe^2O^3H^3, m\,HCl\,Aq)$
2	11888^c
3	17532
4	23008
6	33456

Es giebt demnach ein Molecül Eisenoxydhydrat bei der Reaction auf

das 1. und 2.	Molecül	Chlorwasserstoff	2.5944^c
» 3.	»	»	5644
» 4.	»	»	5476
» 5. und 6.	»	»	2.5224.

Eine Vergleichung dieser Zahlen mit den oben für Beryllerde und Schwefelsäure mitgetheilten zeigt eine grofse Analogie, indem hier wie dort die ersten Antheile Säure eine gröfsere Wärmeentwickelung geben als die nächsten, obgleich die Unterschiede beim Eisenchlorid nicht so stark sind wie bei der schwefelsauren Beryllerde.

26. *Die Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze von Thonerde, Chromoxyd und Eisenoxyd* habe ich durch Zersetzung der entsprechenden Alaune mittelst Kali und Baryt bestimmt. Es wurden für die Fällung 6 Molecüle Kalihydrat oder 3 Mol. Barythydrat verwendet, wodurch die vollständige Fällung eintritt. Da die Vermischung der schwefelsauren Salze mit dem schwefelsauren Kali in verdünnter Lösung ohne merkbare Wärmetönung stattfindet, so kann man die Alaune anstatt der schwefelsauren Salze anwenden, welches den Vortheil darbietet, dafs man mit leicht rein darstellbaren Verbindungen arbeiten kann. Zur Controle habe ich auch normales schwefelsaures Eisenoxyd mit 6 Mol. Kalihydrat zersetzt. Die Versuche sind nun die folgenden:

$(R^2K^2S^4\Theta^{16}Aq,\ 6K\Theta HAq)$.

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
445	Al	19°,0	18°,928 18,905	18°,495 18,500	19°,390 19,390	632^c 640	$\frac{1}{48}$	30528^c
446	Cr	19,5	19,040 18,782	19,200 18,850	20,130 19,820	930 926	$\frac{1}{48}$	44544
447	Fe	17,6	17,275 17,240	17,627 17,655	18,815 18,815	1251 1254	$\frac{1}{48}$	60120

Es ist in diesen Versuchen $a = b = 450$ Gramm und die Constanten sind die gewöhnlichen. Werden diese Werthe von dem dreifachen der Neutralisationswärme des schwefelsauren Kalis oder 3.31288^c abgezogen, so resultirt die Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze dieser Basen oder

R	$(R\dot{H}_2,\ 3S\Theta_3\,Aq)$
$Al^2\Theta^3$	63236^c
$Cr^2\Theta^3$	49320
$Fe^2\Theta^3$	33744.

Um diese Zahlen mit der Neutralisationswärme anderer schwefelsauren Salze zu vergleichen, müssen wir erinnern, dafs hier 3 Molecüle Schwefelsäure eingreifen, dafs also die Zahlen mit 3 dividirt werden müssen, um mit anderen verglichen zu werden. *Die Neutralisationswärme eines Molecüls Schwefelsäure* ist demnach für

Thonerde	21079^c
Chromoxyd	16440
Eisenoxyd	11248.

Um diese Gröfsen zu controliren, habe ich, wie angegeben, Thonerdekalialaun mit Barytwasser und normales schwefelsaures Eisenoxyd mit Kalihydrat zersetzt; die beiden Versuche sind die folgenden, von welchen der erste der Reactionsformel $(Al^2K^2S^4\Theta^{16}Aq,\ 3Ba\Theta Aq)$ und der zweite der Formel $(Fe^2S^3\Theta^{12}Aq,\ 6K\Theta HAq)$ entspricht.

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
448	18°,0	17°,728	17°,945	18°,780	800^c	$\frac{1}{60}$	48000^c
449	18,8	18,828	18,655	20,100	1249	$\frac{1}{48}$	59952

In dem ersten Versuch ist $a = 360$, $b = 480$ Gramm; in dem zweiten $a = b = 450$ Gramm. Wird nun die erste dieser Gröfsen vom dreifachen der Neutralisationswärme des Baryumsulphats, die zweite vom Sechsfachen des Kaliumsulphats abgezogen, so resultirt die Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze der Thonerde und des Eisenoxyds folgendermafsen:

Thonerde	3 . 20896^c
Eisenoxyd	3 . 11304,

welche Zahlen von den oben gefundenen nur um 9 und 5 pro Mille differiren.

Die Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze der hier besprochenen vier Basen können wir demnach folgendermafsen annehmen

Beryllerde (BeO)	16096^c
Thonerde	3 . 20987
Chromoxyd	3 . 16440
Eisenoxyd	3 . 11248.

Von den drei Sesquioxyden besitzt demnach die Thonerde die gröfste, das Eisenoxyd die kleinste Neutralisationswärme, was mit dem chemischen Charakter der schwefelsauren Salze dieser Basen auch gut harmonirt. Für die Thonerde fand Favre und Silbermann 21896^c, was einigermafsen mit meiner Zahl übereinstimmt; für das Eisenoxyd dagegen 13472^c, welche Zahl um 20 Proc. zu hoch ist.

27. *Die Neutralisationswärme dieser Basen, auf Chlorwasserstoff bezogen,* habe ich in gewöhnlicher Weise durch Zersetzung der schwefelsauren Salze mit Chlorbaryum bestimmt, indem ich für die Thonerde und das Chrom die Alaune wählte. *Für das Eisenoxyd habe ich zugleich die*

Neutralisationswärme der Salpetersäure, Chlorsäure und Essigsäure durch Zersetzung des schwefelsauren Eisenoxyds mittelst der Barytsalze der entsprechenden Säuren ermittelt. Die Versuche sind die folgenden:

$$(R^2 K^2 S^4 \Theta^{16} Aq,\ 4 Ba Cl^2 Aq).$$

No.	*R*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	$\frac{r}{s}$
450	Al	18°,5	17°,900 17,948	18°,348 18,320	18°,555 18,565	402^c 402	$\frac{1}{64}$	25628^c
451	Cr	18,5	17,905 17,900	18,355 18,120	18,540 18,420	383 384	$\frac{1}{64}$	24544

$$(Fe^2 S^3 \Theta^{12} Aq,\ 3 Ba Q\, Aq)$$

No.	*Q*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	$\frac{r}{s}$
452	$\overset{\bullet}{Cl^2}$	19°,2	18°,945 18,843	18°,765 18,575	19°,470 19,322	572^c 571	$\frac{1}{48}$	27432^c
453	$N^2 \Theta^6$	18,5	18,418	18,150	18,860	537	$\frac{1}{48}$	25776
454	$Cl^2 \Theta^6$	18,9	19,085	18,560	19,270	467	$\frac{1}{60}$	28020
455	$C^4 H^6 \Theta^4$	19,0	18,770 18,960	18,760 19,226	19,220 19,545	425 422	$\frac{1}{48}$	20208

In No. 454 ist $a = 360$ und $b = 540$ Grm., in den übrigen $a = b = 450$ Gramm.

Das Resultat der ersten Versuche No. 450 bis 451 ist aus folgenden sechs zusammengesetzt:

$$\begin{matrix}(R^2 K^2 S^4 \Theta^{16} Aq, \\ 4 Ba Cl^2 Aq) =\end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} 4(\dot{Ba} Aq, \dddot{S} Aq) - 4(\dot{Ba} Aq, 2 H Cl Aq) \\ + (\dot{K}_2 Aq, 2 H Cl Aq) - (\dot{K}_2 Aq, \dddot{S} Aq) \\ + (\dddot{R}_2, \quad 6 H Cl Aq) - (\dddot{R}_2, 3 \dddot{S} Aq) \end{array} \right.$$

Die erste Differenz ist die schon oft benutzte 4 . 9112^c; die zweite beträgt nach der früher mitgetheilten — 3784^c, und wir finden demnach die *Differenz der Neutralisations-*

und Chlorwasserstoffsäure für die

784 — 25628° = 7036° = 3 . 2345°
784 — 24544 = 8120 = 3 . 2707

Wärmeentwicklung, welche durch
1 6 Mol. Chlorwasserstoffsäure mit
ht.

hen, wie auch im Versuch No. 440,
den gewöhnlichen zwei Differenzen
r erhalten die *Differenz der Neu-*
wefelsauren und chlorwasserstoff-
rde und des Eisenoxyds auf fol-

— 6660° = 2452°
— 27432 = —96 = — 3,32°.

die Differenzen für die hier be-
njenigen, welche wir für die Mag-
n, so zeigt sich, wenn *alle Diffe-*
lsäure berechnet werden, die Dif-

3529°
2452
2345 } Mittel 2501°
2707
— 32

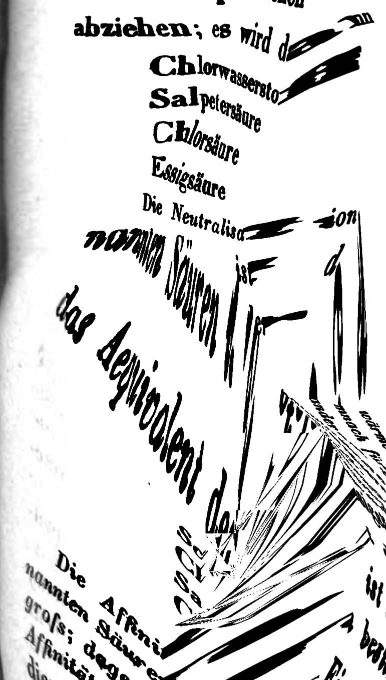
nt nun deutlich hervor, dafs *die*
Beziehung von der Magnesiareihe
honerde und dem Chromoxyd an-
drei Oxyde eine geringere Diffe-
lisationswärme der Schwefelsäure
äure als bei allen früher bespro-

t sich aber in dieser Beziehung
en, denn es findet keine Differenz
bei der Neutralisation mit Schwe-
sserstoffsäure. Eine *Controle* für

dieses eigenthümliche
direct bestimmten Ne
Schwefelsäure und Ch
berechnet für 1 Mol.
serstoffsäure, wird die
1124

oder mit anderen Wo
tralisationswärme mit
säure gleich grofs.

Aus den Versuchen
Verhalten des *Eisenoxy*
erhalten nämlich *nach* o
der Neutralisationswärme
lichen Säuren, für 1 Mo
wir von der Differenz de
felsauren Baryts und der
meinen besprochenen Ve
abziehen; es wird d



genthümliche Verhalten haben wir in der schon oben estimmten Neutralisationswärme des Eisenoxyds mit lsäure und Chlorwasserstoffsäure (No. 444 und 447); t für 1 Mol. Schwefelsäure und 2 Mol. Chlorwasure, wird die Differenz

$$11248^c - 11152^c = + 96^c,$$

anderen Worten: *für das Eisenoxyd ist die Neunswärme mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffich grofs.*

len Versuchen No. 453 bis 455 läfst sich nun das des Eisenoxyds zu anderen Säuren ableiten; wir nämlich nach oben beschriebener Art die Differenz alisationswärme der Schwefelsäure und der fragıren, für 1 Mol. Schwefelsäure berechnet, wenn ler Differenz der Neutralisationswärme des schwe-Baryts und der fraglichen Barytsalze, welche nach sprochenen Versuchen schon bekannt sind, $\frac{1}{3} \cdot \frac{r}{s}$ es wird dann für

rwasserstoff	$9112^c - \frac{1}{3} \cdot 27432 =$	$- \; 32^c$
tersäure	$8632 - \frac{1}{3} \cdot 25776 =$	$+ \; 40$
säure	$8840 - \frac{1}{3} \cdot 28020 =$	$- \; 500$
äure	$9992 - \frac{1}{3} \cdot 20208 =$	$+ \; 3256.$

utralisationswärme des Eisenoxyds mit den geuren ist demnach für 1 Mol. Schwefelsäure oder alent der anderen Säuren.

Schwefelsäure	11248^c
Chlorwasserstoffsäure	11280
Salpetersäure	11204
Chlorsäure	10704
Essigsäure	7992.

nität des Eisenoxyds gegen die vier erst geren ist demnach in wäfsriger Lösung fast gleich ıen besitzt die Essigsäure eine weit geringere n Eisenoxyd als die übrigen Säuren. Es stimmt er Erfahrung gut überein. Die Eisenoxydsalze

der ersteren Säuren zersetzen sich durch essigsaures Natron und bilden eine tiefrothbraune Flüssigkeit, von etwa derselben Farbe und mit denselben Eigenschaften wie diejenige Lösung, welche man erhält durch Vermischen der Eisenchloridlösung mit einer fast zur vollständigen Zersetzung hinreichenden Natronmenge (25). Die letzte Flüssigkeit ist natürlicherweise eine Mischung von Chlornatrium und Eisenoxydhydrat, die sich durch Diffusion oder durch Erwärmen der Flüssigkeit trennen lassen. Ganz ähnlich verhält sich die Lösung von schwefelsaurem Natron und essigsaurem Eisenoxyd, denn auch aus dieser kann das Eisenoxyd vollständig durch Diffusion oder durch Erwärmung von den übrigen Theilen der Flüssigkeit getrennt werden. Kann aber auch die Diffusion die Lösung des essigsauren Eisenoxyds zersetzen, so ist doch die Verbindung eine äufserst schwache, was auch die geringe Neutralisationswärme zeigt.

D. Bleioxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd und Goldoxyd.

28. Das *Bleioxyd* habe ich mit Rücksicht auf die vier wichtigsten Säuren, die *Schwefel-*, *Chlorwasserstoff-*, *Salpeter-* und *Essigsäure* untersucht. Ich wünschte die Untersuchung ganz in ähnlicher Weise wie die der andern Oxyde durchzuführen, wo stets die Hydrate der Basen figuriren, und arbeitete demnach folgendermafsen. Die Grundlage der Untersuchung bildet die Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds mit Kali, aus welcher die Neutralisationswärme dieses Salzes hervorgeht; wird dasselbe Salz mit Schwefelsäure zersetzt, so resultirt die Neutralisationswärme des schwefelsauren Salzes, für welche Gröfse ich dann eine Controle in der Zersetzung des salpetersauren Salzes mittelst schwefelsauren Natrons suche.

Die Zersetzung des essigsauren Salzes mittelst schwefelsauren Natrons giebt die Neutralisationswärme jenes Salzes, für welche Gröfse ich alsdann eine Controle theils in der Zersetzung des essigsauren Salzes mittelst Schwefelsäure, theils in der Zersetzung desselben Salzes mittelst Kali suche. Die Zersetzung des essigsauren Salzes mittelst Chlornatrium giebt

alsdann die Neutralisationswärme des Chlorbleis, wobei doch zu erinnern ist, dafs das Chlorblei sich nur zum Theil aus der Lösung niederschlägt.

Um aber diese Resultate mit Sicherheit benutzen zu können, waren noch zwei Versuchsreihen nothwendig, denn das Bleioxyd bildet sehr leicht basische Salze, und es wäre zu befürchten, dafs die Bildung derselben täuschend einwirken könnte. Es wurde deshalb die Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds mittelst Natron schrittweise von $\frac{1}{2}$ bis 4 Molecüle Natronhydrat für jedes Molecül des Bleisalzes ($PbN^2\Theta^6$) verfolgt, und eine ähnliche Untersuchung mit dem essigsauren Bleioxyd vorgenommen. Um endlich jedem Irrthum vorzubeugen, wurde wasserfreies Bleioxyd in Salpetersäure und Essigsäure gelöst, um die Neutralisationswärme des wasserfreien Oxyds zu bestimmen.

Ich gebe hier erst die Versuche, in welchen salpetersaures Bleioxyd durch Natron, Kali, Schwefelsäure und schwefelsaures Natron zersetzt wurde; das Detail ist folgendes:

($PbN^2\Theta^6$ Aq, M Aq).

No.	*M*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	$\frac{r}{s}$
456	$\frac{1}{4}Na^2\Theta$	19°,0	18°,805	18°,585	19°,235	533c	$\frac{1}{12}$	6396c
457	$\frac{1}{2}Na^2\Theta$	19,3	18,860 19,075	19,300 18,440	20,310 19,800	1059 1054	$\frac{1}{12}$	12678
458	$Na^2\Theta$	19,5	19,355 19,405	19,300 19,250	20,135 20,135	747 747	$\frac{1}{16}$	11952
459	$2Na^2\Theta$	18,0	17,225 17,205	18,365 17,785	18,480 18,100	454 468	$\frac{1}{24}$	11064
460	$K^2\Theta$	18,3	18,282 17,935	17,813 17,800	18,872 18,700	764 771	$\frac{1}{16}$	12280
461	$S\Theta^3$	18,0	17,523 17,360	18,185 18,045	18,220 18,065	342 339	$\frac{1}{16}$	5448
462	$Na^2S\Theta^4$	18,0	17,865 17,850	17,970 17,958	18,020 18,010	106 108	$\frac{1}{16}$	1712

In den Versuchen No. 456, 457 und 459 ist $a = 300$ gr. und $b = 600$ gr., in den übrigen $a = b = 450$ gr.; ferner überall $p = 9{,}7$ gr. und $q = 12^c$.

Betrachten wir vorläufig die Resultate der vier ersten Versuche, in welchen salpetersaures Bleioxyd durch Natronhydrat zersetzt wurde. In dem dritten Versuche (No. 458) ist die Natronmenge aber hinlänglich um die vollständige Zersetzung zu bewirken, wenn die Reaction regelmäfsig verläuft; in den beiden ersten Versuchen ist die Natronmenge nur $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$ so grofs, im vierten Versuche aber doppelt so grofs. In den beiden ersten Versuchen fällt die Natronlösung in die Bleisalzlösung, in den beiden letzten Versuchen ist das umgekehrte der Fall. Die Wärmeentwicklung erreicht hierbei ihr Maximum im zweiten Versuch, wo die Natronmenge nur die Hälfte der zur vollständigen Zersetzung nöthigen Menge beträgt. Es bildet sich in diesem Falle ein krystallinischer schwerer Niederschlag, dessen Krystallform schwierig zu bestimmen ist, dessen chemische Zusammensetzung ich aber durch die Analyse festgestellt habe; sie ist $PbO \,.\, NO^3H$. Der Niederschlag enthält gar keine amorphe Einmengungen und sinkt fast augenblicklich zu Boden in der völlig klaren Lösung.

Der Niederschlag ist löslich in warmem Wasser, und krystallisirt nach dem Erkalten der Lösung mit unveränderter Zusammensetzung wieder heraus.

Im ersten Versuche bildet sich eben derselbe Niederschlag; da aber die Natronmenge nur halb so grofs ist wie in dem zweiten Versuche, so ist der Betrag der Zersetzung auch nur halb so grofs, und es ist auch die Wärmeentwicklung sehr genau halb so grofs wie im zweiten Versuche. Die Reaction verläuft demnach regelmäfsig, bis die Natronmenge ein Molecül Natronhydrat gegen ein Molecül salpetersaures Bleioxyd beträgt, folgendermafsen

$$PbO \,.\, N^2O^5 + NaOH = PbO \,.\, NO^3H + NO^3Na.$$

In dem dritten Versuche, wo die Natronmenge aequivalent ist der Säure des Bleisalzes, ist auch die Zersetzung

ständig; es bleibt nur eine sehr geringe Menge in der Lösung; und der Niederschlag hat sehr Zusammensetzung $4PbO + NO^3H + xH_2O$, oder en Worten, es ist der $\frac{7}{8}$ Theil der Salpetersäure n übergeführt, während sich ein acht-basisches Salz it (vielleicht ein Gemenge von dem zweibasischen Bleioxydhydrat). Obgleich die Zersetzung voll- ist, wird doch die Wärmeentwicklung geringer Versuche, aber nur um 731ᶜ oder etwa 6 Proc. ten Versuche ist die Natronmenge doppelt so ır Zersetzung nothwendig, und es bleibt deſshalb Quantität Bleioxyd in der Lösung zurück, weil hydrat auf die Bleioxydlösung einwirkt. Ob- der Reaction des Bleioxyds auf Natronhydrat ich Wärme entwickelt wird, ist dennoch die to- eentwicklung geringer als in den beiden voran- ersuchen, nämlich um 888ᶜ geringer als in dem suche. Daſs die Zersetzung des salpetersauren n diesem Falle vollständig ist, unterliegt wohl ifel, aber die Wärmeentwicklung entspricht nicht ız zwischen den Neutralisationswärmen des sal- Natrons und des Bleioxyds, weil erstens nur es Bleioxyds sich niederschlägt, und demnach te Wärme nicht völlig hervortritt, zweitens weil he Reaction bei der Lösung des Bleioxyds in it in das Resultat eingeht. Da aber die Wärme- in den drei letzten Versuchen nur wenig diffe- s sehr wahrscheinlich, daſs die des mittleren Ver- Differenz der Neutralisationswärme des salpeter- n- und des Bleisalzes entspricht; es wird dem- tralisationswärme des salpetersauren Bleioxyds

$2NO^3HAq) = 27364^c - 11952^c = 15412^c.$

alsdann der enselben Voraussetzungen giebt 460 für dieselbe Reaction

$27544^c - 12280^c = 15264^c$

ie mit der obigen Zahl 15412^c übereinstimmt, len deshalb vorläufig

$$(\dot{P}b\dot{H}^2,\ 2N\Theta^3HAq) = 15338^c$$

setzen.

Die *Neutralisationswärme des schwefelsauren Bleioxyds* resultirt sowohl aus No. 461 als aus 462. Nach dem ersten dieser Versuche wird sie

$$15343^c + 5448^c = 20791^c;$$

nach dem zweiten, indem die Neutralisationswärme des schwefelsauren und salpetersauren Natrons 31378^c und 27364^c beträgt, ist sie:

$$31378 + 15338 + 1712 - 27364^c = 21064^c;$$

die beiden Resultate differiren um 278^c oder etwas über 1 Proc.; es ist aber wahrscheinlich, dafs der durch die Doppelzersetzung des salpetersauren Bleioxyds mittelst schwefelsauren Natrons erhaltene Werth genauer ist als derjenige, welcher aus der Zersetzung desselben Salzes mit Schwefelsäure hervorgeht, denn die Präcipitation des Bleisulphats ist in diesem Falle nicht so vollständig wie im anderen. Ich bestimme mich defshalb für die letzte Zahl und setze

$$(\dot{P}b\dot{H}^2,\ S\Theta^3Aq) = 21064^c.$$

Aehnliche Versuche habe ich mit essigsaurem Bleioxyd angestellt; das Detail ist folgendes

$$(\dot{P}b\,C^4H^6\Theta^4Aq,\ MAq).$$

No.	M	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
463	$S\Theta^3$	18°,8	18°,712 18,620	18°,712 18,685	19°,225 19,165	479^c 478	$\frac{1}{16}$	7656^c
464	$Na^2S\Theta^4$	18,3	18,160 17,715	18,150 18,115	18,545 18,320	367 378	$\frac{1}{8}$	2980
465	2 Na Cl	18,7	18,520 18,550	18,955 18,330	18,750 18,440	22 12	$\frac{1}{8}$	136

Es ist $a = b = 450$ Gramm und die Constanten sind die gewöhnlichen.

Aus dem Versuche No. 463 verglichen mit No. 461 ergiebt sich die *Differenz zwischen der Neutralisationswärme des salpetersauren und essigsauren Bleioxyds*

$$7656^c - 5448^c = 2208^c.$$

Ebenfalls ergiebt sich dieselbe Differenz aus dem Versuche No. 464 verglichen mit No. 462 in folgender Weise, indem die Neutralisationswärme des salpetersauren Natrons 27364^c und die des essigsauren Natrons 26368^c beträgt,

$$2980 - 1712 + 27364 - 26368^c = 2264^c.$$

Das Mittel dieser Bestimmungen ist 2236^c, und die *Neutralisationswärme des essigsauren Bleioxyds* wird demnach

$$(\dot{P}b\dot{H}^2,\ 2C^2H^4\Theta^2Aq) = 15338 + 2236^c = 13102^c.$$

Aus dem Versuche No. 465 ergiebt sich die Neutralisationswärme des Chlorbleis; das Resultat 136^c ist nämlich aus folgenden Gröfsen zusammengesetzt:

$$136 = (\dot{P}b\dot{H}^2,\ 2HClAq) + 26368 - 13102 - 27488^c,$$

da 26368 die Neutralisationswärme des essigsauren Natrons und 27488 die des Chlornatriums angiebt; so wird die *Neutralisationswärme des Chlorbleis*

$$(\dot{P}b\dot{H}^2,\ 2HClAq) = 14358^c.$$

Zur Controle der oben erhaltenen Resultate habe ich noch die *Neutralisationswärme des wasserfreien Bleioxyds* bestimmt. Es wurde dieses Oxyd durch Vermischen einer kochend heifsen Lösung von essigsaurem Bleioxyd erhalten; das Oxyd schlägt sich als gelbrothes krystallinisches Pulver nieder, welches nach dem Auswaschen und Trocknen bei höherer Temperatur ein gelbes wasserfreies Oxyd von ausgezeichneter Schönheit bildet. Es löst sich leicht in den stark verdünnten Säuren, welche ich für calorimetrische Zwecke benutze.

Folgende sind die Versuche, in welchen Salpetersäure und Essigsäure als Lösungsmittel benutzt wurden. Die Säuren enthalten pro Molecül 200 Mol. Wasser; die für jeden

Versuch abgewogene Menge des Oxyds betrug 7,44 Grm. oder $\frac{1}{30}$ Molecül.

(PbΘ, MAq).

No.	*M*	*T*	t_b	t_e	*r*	*s*	$\frac{r}{s}$
466	Salpetersäure	19°,5	18°,155 18,080	19°,612 19,520	596c 589	$\frac{1}{30}$	17775c
467	Essigsäure	19,5	18,400 18,090	19,665 19,350	517 514	$\frac{1}{30}$	15468

Die Wassermenge beträgt in diesen Versuchen 400 Grm. Die Berechnung kann nach der gewöhnlichen Formel geschehen, indem $a = 0$, $b = 400$ und $p = 9$ Grm.

Aus diesen Versuchen geht nun deutlich hervor, dafs die *Differenz der Neutralisationswärme des salpetersauren und essigsauren Bleioxyds*

$$17775 - 15468^c = 2307$$

beträgt. Oben habe ich nach zwei anderen Methoden diese Differenz bestimmt, und die drei Werthe 2208, 2264 und 2307^c gefunden, welche unter sich nur um 99^c oder etwa 6 pro Mille der Neutralisationswärme verschieden sind.

Da die Neutralisationswärme des schwefelsauren Bleioxyds um 5731^c gröfser und die des Chlorbleis um 980^c geringer als die des salpetersauren Salzes ist, so erhalten wir für die Neutralisationswärme der vier Bleisalze auf wasserfreies Bleioxyd bezogen, die unten folgenden Werthe, denen zur Vergleichung die für Bleioxydhydrat gefundenen Werthe beigefügt sind.

M	(PbΘ, MAq)	($\dot{P}bH^2$, MAq)
Schwefelsäure	23506c	21064c
Salpetersäure	17775	15338
Chlorwasserstoffsäure	16795	14358
Essigsäure	15468	13102.

Die Differenz von etwa 2400^c, um welche die letzten Gröfsen kleiner sind als die ersteren, würde demnach der

wärme des Bleioxyds entsprechen, d. h. dieje-
nenge, welche das Bleioxyd bei seiner Hydrat-
ickelte.

ne Zahlen nicht mit denen von Favre und
übereinstimmen, ist nach der Erfahrung be-
nderen Oxyde zu erwarten. Doch stimmt die
swärme des wasserfreien Oxydes, auf Schwe-
Salpetersäure bezogen, recht gut; es haben
Silbermann 22724 und 18480^c gefunden,
is 4 Proc. mit meinen Zahlen übereinstimmt.
ht die Bestimmung für die Chlorwasserstoff-
gegen 16795^c stark ab, und für die Neutrali-
drats mit Essigsäure finden F. und S. 14336,
13102^c gefunden habe.

den *Quecksilbersalzen* habe ich nur das Chlo-
, obgleich das ganze Verhalten der Quecksil-
l eine ausführliche Untersuchung verdienen
wurde wie gewöhnlich die Zersetzung des
orids durch Kali von normaler Concentration
Die Versuche sind:

(HgCl²Aq, 2KΘHAq).

t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
18°,480	17°,685	18°,620	505^c	$\frac{1}{16}$	8088^c
18,465	18,685	19,120	506		

nten sind die gewöhnlichen. Da nun 2 Mol.
ch Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure
eln, so erhalten wir, wenn wir von dieser
ge Resultat 8088^c abziehen, die durch die
Quecksilberoxyds auf Chlorwasserstoffsäure
ärme, oder

(HgΘ, 2HClAq) = 19416^c.

roxyd gehört demnach zu den Oxyden, die
e Wärme bei der Neutralisation geben.

30. Das Verhalten des *Silberoxyds* habe ich mit Rücksicht auf *Schwefelsäure*, *Salpetersäure* und *Chlorwasserstoffsäure* untersucht. Die Neutralisationswärme des schwefelsauren Salzes wurde durch Zersetzung seiner wäſsrigen Lösung mittelst Kali bestimmt, die des salpetersauren Salzes durch Zersetzung mit Barytwasser, und die des Chlorsilbers durch Fällung des salpetersauren Salzes mittelst Chlorwasserstoffsäure. Die Versuche sind die folgenden:

$$(Ag^2 S\Theta^4 Aq,\ 2K\Theta H Aq).$$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
469	18°,0	17°,955 17,720	17°,915 17,982	18°,225 18,228	279c 281	$\frac{1}{60}$	16800c

Wegen der Schwerlöslichkeit des Sulphats ist hier $a = 200$ Grm. und $b = 700$ Grm.; der Behälter B enthält die Silberlösung, ferner $p = 9{,}7$ und $q = 11^c$ wie gewöhnlich. Da die Neutralisationswärme eines Molecüls schwefelsauren Kalis gleich 31288c beträgt, so erhalten wir durch Subtraction *die Neutralisationswärme des schwefelsauren Silberoxyds*

$$(Ag^2 \Theta,\ S\Theta^3 Aq) = 14488^c.$$

Die Versuche mit salpetersaurem Silberoxyd sind folgende:

$$(2 Ag N\Theta^3 Aq,\ R Aq).$$

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
470	$Ba\Theta$	18°,0	17°,812 17,805	18°,070 18,115	19°,125 19,143	966c 965	$\frac{1}{18}$	17380c
471	2 H Cl	18,0	17,720	18,085	20,050	1746	$\frac{1}{18}$	31428
472			17,872	17,985	18,880	877	$\frac{1}{36}$	31572

In dem Versuche No. 472 ist $a = b = 450$, in den übrigen dagegen 400 Grm.; p und q sind unverändert dieselben.

die Neutralisationswärme des salpetersauren Baryts
rsuch No. 381 28264^c beträgt, so wird die *Neutra-*
värme des salpetersauren Silberoxyds

Θ, 2N O^3 HAq) = 28264 — 17380 = 10884^c

ır *die Neutralisationswärme des Chlorsilbers*, oder
Wärme, welche bei der Reaction von Silberoxyd
wasserstoff in wässriger Lösung entsteht

$^2\Theta$, 2HClAq) = 10884 + 31500 = 42384^c.

ralisationswärme des schwefelsauren und des sal-
n Silberoxyds ist demnach die geringste von der
eobachteten. Die Differenz zwischen diesen bei-
en beträgt

14488 — 10884 = 3604^c;

r nahe dieselbe Differenz, welche ich oben für
der Magnesiareihe gefunden habe (§. 17), näm-
während sie etwas gröfser ist für die Gruppe
n.

ı ist die Neutralisationswärme des Silberchlorids
end. Es tritt hier dasselbe Verhalten ein, wie
hallium, dessen Chlorid ebenfalls unlöslich ist.
ɒn ist von der Neutralisation verschieden; bei
t sich in wäfsriger Lösung sehr wahrscheinlich
dung des Oxyds oder dessen Hydrats mit dem
wogegen hier eine Zersetzung eintritt, welche
des wasserfreien Chlorids zum Resultat hat.
erweise sind die Zahlen für Thallium- und Sil-
ehr nahe gleich; denn während ich für jenes
ıden habe (§. 3), giebt das Silberchlorid 42384^c,
ɔereinstimmung ist um so gröfser, wenn man
, dafs im ersten Falle das Thalliumhydrat als
elöst, im letzten Falle aber ungelöstes Silber-
so dafs die latente Wärme des letzteren das
ıs modificiren mufs.

nicht umhin darauf aufmerksam zu machen,
r für Silberoxyd gefundenen drei Zahlen in
ıen Verhältnifs zu einander stehen; es ist näm-

Zahl das dreifache der ersten, während die
zur ersten wie 3 zu 4 verhält; hiezu kommt
h die latente Wärme des salpetersauren Sil-
Molecül gleich — 5436^c gefunden habe, oder
e Zahl wie die Neutralisationswärme für 1 Mol.
Silberoxyd; es ist demnach

$$, Aq) = -5436^c = -3.1812^c$$
$$2N\Theta^3 H Aq) = +10884 = 6.1814$$
$$S\Theta^4 H^2 Aq) = 14488 = 8.1811$$
$$2HCl Aq) = 42384 = 24.1791.$$

mehr als ein Zufall ist, wird eine künftige
aller Beobachtungen zeigen; *ähnliche einfache*
treten sehr oft auf; ich werde später hierauf
n, mache jedoch darauf aufmerksam, dafs eine
ache Relation zwischen der latenten Wärme
fien salpetersauren Salze und ihrer Neutrali-
oft stattfindet; z. B.

$$Aq) = -10872^c$$
$$(Ag^2O, 2HN\Theta^3 Aq) = 10884 = 1.10884^c$$
$$Aq) = -7596$$
$$(PbH^2, 2HN\Theta^3 Aq) = 15338 = 2.7669$$
$$Aq) = -9400$$
$$(Ba\Theta^2H^2, 2HN\Theta^3 Aq) = 28264 = 3.9421$$
$$Aq) = -4620$$
$$(Sr\Theta^2H^2, 2HN\Theta^3 Aq) = 27630 = 6.4605.$$

len scheinen alle annähernd Multipla von
, was auch mit vielen anderen der Fall ist.
der latenten Wärme dieser Verbindungen ge-
später zu veröffentlichenden Abschnitte meiner

mungen von Favre und Silbermann über
tionswärme der Salpetersäure und der Chlor-
re, auf Silberoxyd bezogen, sind respective 14
u hoch.

Goldoxyd, $Au^2\Theta^3$, habe ich nur in Bezug auf
offsäure untersucht, indem ich Goldchlorid mit

Natronhydrat zerse
lich Chlorwassersto
der Formel Au^2Cl
wurde aus wäfsrige
felsäure und Kalk
die Lösung analysi
Lösung die obige
der nöthigen gerin
nau auf obige Fo
Lösung war Au^2C
dieser Lösung für
verwendet und mi
mischt, dafs für je
10 Mol. Natronhy
gende Resultate.

$(Au^2($

No.	n	T
473	2	18°,0
474	4	18,0
475	6	17,8
476	8	17,8
477	10	17,7

Es ist $a = 3$
$q = 12^c$. Aus
Analogie mit den
felsaure Berylle
tralisationswärm
Chlorwasserstof
speciellen Wert

$(Au^2\Theta^3,$

tronhydrat zersetzte. Das Goldchlorid enthält bekannt- Chlorwasserstoffsäure, so dafs es in normalem Zustand Formel $Au^2Cl^6 + 2HCl$ entspricht. Das Goldchlorid de aus wäfsriger Lösung durch Verdunsten über Schwe- iure und Kalk auskrystallisirt, in Wasser gelöst, und Lösung analysirt; bis auf ein ganz Geringes zeigte die ung die obige Formel, wurde aber durch Hinzufügung nöthigen geringen Quantität Chlorwasserstoffsäure ge- auf obige Formel gebracht. Die Concentration der ng war $Au^2Cl^6 + 2HCl + 1800H^2\Theta$. Es wurde von r Lösung für jeden Versuch $\frac{1}{72}$ Mol. oder 459,4 Grm. endet und mit Natronhydrat in dem Verhältnifs ver- t, dafs für jedes Molecül Goldchlorid 2, 4, 6, 8 und ol. Natronhydrat reagirten. Die Versuche gaben fol- Resultate.

$(Au^2Cl^6 . H^2Cl^2Aq, nNa\Theta HAq)$.

n	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
2	18°,0	17°,902	18°,105	18°,500	370c		26640c
4	18,0	17,750	18,010	18,712	620		44640
6	17,8	17,525	17,420	18,500	794	$\frac{1}{72}$	57168
8	17,8	17,475	17,850	18,935	945		68040
10	17,7	17,350	17,630	18,762	951		68472

st $a = 300$ und $b = 450$ Grm.; $p = 9,7$ Grm. und Aus diesen Versuchen berechnet sich nun in mit dem, was ich oben für Eisenchlorid und schwe- Beryllerde gezeigt habe (§. 23 bis 24), die Neu- nswärme des Goldoxyds für steigende Quantitäten sserstoff folgendermafsen, indem wir mit Rn den Werth von $\frac{r}{s}$ bezeichnen

$$(Au^2\Theta^3, (8-n)HClAq) = (Au^2\Theta^3, 8HClAq)$$
$$- n(Na\Theta HAq, HClAq) + Rn.$$

Es wird dann, indem wir $m = 8 - n$ setzen

m	$(Au^2 \Theta^3, m HCl Aq)$
2	16600^c
4	31560
6	41040
8	41880.

Diese Zahlen bieten nun mehrfaches Interesse dar. Es ergiebt sich aus ihnen ferner, dafs *das Goldoxyd gegen Chlorwasserstoffsäure sich wie die übrigen Sesquioxyde verhält*; die Wärmeentwicklung steigt der Quantität der Säure nahe proportional, doch anfangs etwas stärker als später, bis 6 Molecüle Chlorwasserstoff reagiren; die beiden nächsten Molecüle Chlorwasserstoff verbinden sich aber mit dem Goldchlorid ohne merkliche Wärmeentwicklung. Mit Rücksicht auf die Gröfse der Wärmeentwicklung steht das Goldoxyd zwischen der Thonerde und dem Eisenoxyd und entspricht dem Chromoxyd und der Beryllerde (wenn Beryllerde $Be^2 \Theta^3$); es ist nämlich nach den oben mitgetheilten Versuchen, die Basen als Hydrate gedacht,

$$(Fe^2 \Theta^3, 6 HCl Aq) = 33450^c$$
$$(Cr^2 \Theta^3, 6 HCl Aq) = 41200$$
$$(Be \Theta^3, 6 HCl Aq) = 40930$$
$$(Au^2 \Theta^3, 6 HCl Aq) = 41040$$
$$(Al^2 \Theta^3, 6 HCl Aq) = 55930.$$

Das Goldchlorid verhält sich demnach ganz anders gegen Natron als das *Platinchlorid*, welches ich früher untersucht habe. Die Untersuchung ist im Abschnitt (diese Annalen Bd. 139, S. 213) mitgetheilt, und es zeigte sich, dafs das Platinchlorid, $Pt Cl_4 + H_2 Cl_2$, nur 2 Mol. Natronhydrat zu neutralisiren vermag; das Platinchlorid verhält sich als eine Säure von der Formel $Pt Cl^6 . H^2$, dessen Radikal nicht durch Natron in der Kälte zersetzt wird, so dafs nur die zwei Atome Wasserstoff sich durch Natrium oder andere Metalle ersetzen lassen, wodurch die sogenannten Doppelchloride des Platins entstehen. Beim Goldchlorid $Au^2 Cl^6 +$ $H^2 Cl^2$, dagegen schreitet die Zersetzung so lange fort, bis die ganze Chlormenge an Natrium gebunden worden ist.

E. Einfache organische Basen.

32. Die folgende Untersuchung über die Neutralisationsverhältnisse der organischen Basen ist nur als eine Orientirung auf diesem Gebiete zu betrachten. Sie beschränkt sich nur auf drei Basen, die aber drei verschiedenen Gruppen angehören *Aethylamin, Tetramethylammoniumhydrat* und *Triathylstibinoxyd.*

Das Aethylamin war nicht ausschliefslich primäres Amin, sondern es enthielt etwas secundäres und tertiäres. Das Tetramethylammoniumhydrat war völlig rein aus dem Jodid mittelst Silberoxyd dargestellt. Ebenfalls war das Triathylstibinoxyd aus schön krystallisirtem Jodid mittelst Silberoxyd dargestellt.

Das Detail der Versuche ist folgendes:

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
			$(2\,NAe^3\,Aq,\ S\Theta^3\,Aq)$				
478	19,0	17,800 18,540	17,727 18,685	19,720 20,580	1767c 1776	$\frac{1}{16}$	28344c
			$(2\,NAe^3\,Aq,\ 2\,HCl\,Aq)$				
479	18,0	17,570	17,418	19,225	1565	$\frac{1}{16}$	25040
			$(2\,NAe^4\,\Theta H\,Aq,\ S\Theta^3\,Aq)$				
480	19,0	18,415	18,320	19,775	1292	$\frac{1}{24}$	31008
			$(Sb\,Ae^3\,\Theta\,Aq,\ S\Theta^3\,Aq)$				
481	18,4	18,530	18,370	18,560	76	$\frac{1}{48}$	3652
			$(Sb\,Ae^3\,\Theta\,Aq,\ 2\,HJ\,Aq)$				
482	18,7	18,570	18,770	18,700	26	$\frac{1}{32}$	832

In den Versuchen No. 478 bis 479 ist $a = 437$ und $b = 450$; in No. 480 ist $a = b = 450$, in No. 481 bis 482 ist $a = b = 300$ Gramm.

Die erhaltenen Resultate bieten ein bedeutendes Interesse dar, wenn man sie mit den von mir eben mitgetheilten Resultaten für die Neutralisationswärme der unorganischen in Wasser löslichen Basen vergleicht. Es zeigt sich dann, dafs, während *die Neutralisationswärme des Aethylamins gleich der des Ammoniaks ist, die des Tetramethylammoniums gleich der der Alkalien* wird (Kali, Natron usw.). Es ist nämlich die Neutralisationswärme für

schwefelsaures Aethylamin	28344^{c}
» Ammoniak	28152
chlorwasserstoffsaures Aethylamin	25040
» » Ammoniak	24544
schwefelsaures Tetramethylammon	31008
» Kali	31288

Es zeigt sich also, dafs die quaternäre Basis, welche mit dem Kali eine grofse chemische Analogie zeigt, auch in thermischer Beziehung sich dieser analog verhält, und sich ganz der Gruppe der Alkalien und alkalischen Erden anschliefst; dafs ferner das Aethylamin, als Repräsentant der flüchtigen organischen Basen, sich dem Ammoniak, mit welchem es in chemischer Beziehung völlig analog ist, auch in thermischer Beziehung ganz anschliefst.

Dieses Alles deutet aber darauf hin, dafs die Constitution der wäfsrigen Lösungen des Ammoniaks und der Ammoniakbasen von der der Ammoniumbasen und der Alkalien ganz verschieden seyn mufs. Ich möchte geneigt seyn zu glauben, dafs der Unterschied darin besteht, dafs sowohl die quaternären Basen als die Alkalien der Formel $R\Theta H$ entsprechen, während die Lösungen des Ammoniaks und der Ammoniakbasen keine dieser Formel entsprechende Verbindungen enthalten, oder mit anderen Worten, *dafs das Ammoniumhydrat nicht in der Lösung existire*, welche demnach nur als $NH_3 + Aq$ aufgefafst werden dürfte.

Das *Bleiaethylstibinoxyd* zeigt ein von den andern Basen ganz abweichendes Verhalten; denn es entsteht beim Vermischen der Lösungen dieser Basen mit Schwefelsäure eine

so geringe Wärmeentwicklung, daſs sie kaum 10 Proc. der Neutralisationswärme der übrigen Basen beträgt.

Die Wärmeentwicklung entspricht etwa derjenigen, welche man oft beim Vermischen zweier Salzlösungen, die ein Doppelsalz bilden, beobachtet. Ich dachte, es möchte sich das Verhalten dieser Basis anders gegen die Wasserstoffsäuren herausstellen, und machte deſshalb den Neutralisationsversuch mit Jodwasserstoffsäure, aber auch in diesem Falle war die Wärmeentwicklung sehr gering (832^c), noch weit geringer als im Versuche mit der Schwefelsäure: es ist dieses sehr merkenswerth, umsomehr, weil beim Zusatz von Jodwasserstoffsäure das Jodtriäthylstibin in reichlicher Menge auskrystallisirte. Das Triäthylstibinoxyd ist demnach ein Körper ganz anderer Art, als die genannten organischen Basen, und darf streng genommen den organischen Basen nicht angereiht werden, denn ihm fehlt das Neutralisationsvermögen, und die Verbindungen dieses Körpers mit den Säurehydraten müssen vielleicht in der Gruppe der Doppelverbindungen, der Doppelsalze gestellt werden, deren Glieder auch, wie hier, nur eine äuſserst schwache Reaction aufeinander ausüben.

Die hier errungenen Thatsachen scheinen mir ein so bedeutendes Interesse zu besitzen, daſs es sich wohl verlohnen möchte, die Untersuchung auf eine gröſsere Anzahl von organischen Basen auszudehnen; und ich werde es auch thun, wenn ich nach und nach die nöthigen Präparate in hinlänglicher Quantität dargestellt haben werde.

F. Zusammenstellung der Resultate.

Der vorliegende zehnte Abschnitt meiner thermochemischen Untersuchungen enthält den calorimetrischen Werth von mehr als hundert chemischen Processen, und ist es demnach zweckmäſsig diese vielen Resultate gedrängt zusammenzustellen, wodurch die Benutzung derselben bedeutend erleichtert werden wird. Ich gebe nun erst alle directen aus den Versuchen gewonnenen Resultate, d. h. die gefundene Wärmeentwicklung für die direct untersuchten Processe,

indem ich sie tabellarisch zusammenstelle mit gleichzeitiger Angabe der Versuchsnummer.

Um die Reactionsformel etwas abzukürzen und dadurch mehr übersichtlich zu machen, werde ich *eine eigene Bezeichnung für die Hydrate* einführen, indem ich *jede Partikel (Halbmolecül) Hydroxyl des Hydrats durch einen horizontalen Strich über der Formel des Radicals angebe.* Es ist demnach

$$K\Theta H = \overline{K}$$
$$Ba\Theta^2H^2 = \overline{\overline{Ba}}$$
$$Fe\Theta^3H^3 = \overline{\overline{\overline{Fe}}}$$
$$N\Theta^4H = \overline{N\Theta^2}$$
$$S\Theta^4H^2 = \overline{\overline{SO^2}} \text{ usw.}$$

Anstatt ($K\Theta H$ Aq, $N\Theta^3H$ Aq) wird geschrieben ($\overline{K}$Aq, $\overline{NO^2}$ Aq), und in der Art weiter.

1. Neutralisation.

R	(R Aq, $\overline{\overline{S\Theta^2}}$ Aq)		(R Aq, 2 $\overline{H Cl}$ Aq)		(R Aq, 2 $\overline{N\Theta^2}$ Aq)	
2 $\overline{Li}$	No. 354	31288^c	No. 367	27696^c	.	.
2 $\overline{Na}$	1	31378	368	27488	No. 379	27364^c
2 $\overline{K}$	355	31288	369	27504	380	27544
2 $\overline{Tl}$	356	31095	370	44340	.	.
$\overline{\overline{Ba}}$	357	36896	371	27784	381	28264
$\overline{\overline{Sr}}$	359	30710	372	27630	.	.
$\overline{\overline{Ca}}$	360	31140	373	27900	.	.
2 NH^3	361	28152	374	24544	382	24644
2 N Ae^3	478	28344	479	25040	.	.
2 $\overline{N Ae^4}$	480	31008	.	.	.	.
Sb Ae^3 Θ	481	3652	.	.	.	.

No. 397 ($\overline{Na}$Aq, $\overline{Cl}$ Aq) = 9684^c

No. 466 (Pb, 2$\overline{N\Theta^2}$ Aq) = 17775

No. 467 (Pb, 2$\overline{C^2H^3\Theta}$Aq) = 15465.

Die beiden letzten Versuche sind mit wasserfreien Basen angestellt; ein ähnlicher Versuch mit wasserfreiem Kupferoxyd gab folgendes Resultat

$$(\mathrm{Cu}, \overline{\overline{\mathrm{S}\Theta^2}}\,\mathrm{Aq}) = 18802^c.$$

2. Einfache Zersetzungen.

a. Barytsalze und Schwefelsäure.

R	(R Aq, $\overline{\mathrm{S}\Theta^2}$ Aq)	
$\mathrm{Ba\,Cl^2}$	No. 375	9152c
$\mathrm{Ba\,N^2\Theta^6}$	386	8560
$\mathrm{Ba\,S^2\Theta^6}$	392	9136
$\mathrm{Ba\,Cl^2\Theta^6}$	390	8840
$\mathrm{Ba\,(P\,H^2\,\Theta^2)^2}$	389	5965
$\mathrm{Ba\,(C^2H^5.S\Theta^4)^2}$	391	9336
$\mathrm{Ba\,(C^2\,H^3\,\Theta^2)^2}$	393	9992

b. Schwefelsaure Salze und Baryt oder Kali

R	($R\,\mathrm{S\Theta^4}$ Aq, $\overline{\overline{\mathrm{Ba}}}$ Aq)		($R\,\mathrm{S\Theta^4}$ Aq, $2\,\overline{\mathrm{K}}$ Aq)	
2 Na	No. 363	5492c	.	.
2 K	364	5632	.	.
2 Tl	365	5728	.	.
2 NH⁴	366	8792	.	.
Mg	401	5840	No. 409	— 88c
Mn	402	10304	410	+ 4912
Ni	403	10628	411	5332
Co	404	12224	412	5888
Fe	405	12005	413	6340
Cd	406	13076	414	7066
	407	13429	415	7936
Zn	408	18456	416	12376
	.	.	469	16800
Ca	.	.	489	15192
2 Ag	.	.	449	19984
⅔ Fe	.	.	447	20040
⅔ Fe	.	.	446	14846
[illegible]	448	16000	445	10176

$\frac{2}{3}$	No. 436	6300c
1	437	8928
$\frac{4}{3}$	438	11142
2	439	15192

c. **Chlorverbindungen und Kali oder Natron.**

n	($Fe^2 Cl^6 Aq, n \overline{Na} Aq$)		($Au^2 Cl^6 . H^2 Cl^2 Aq, n \overline{Na} Aq$)		($Hg Cl^2 Aq, n \overline{K} Aq$)	
2	No. 441	17040c	No. 473	26640c	No. 468	8088c
3	442	25308				
4	443	33408	474	44640		
6	444	49008	475	57168		
8			476	68040		
10			477	68472		

d. **Einige Blei-, Silber- und Kupfersalze.**

n	$(PbN^2\Theta^6 Aq, n\overline{Na}Aq)$	
$\frac{1}{2}$	No. 456	6396
1	457	12678
2	458	11952
4	459	11064

$$\text{No. } 460 \quad (PbN^2\Theta^6 Aq, 2\overline{K}Aq) = 12280^c$$
$$461 \quad (PbN^2\Theta^6 Aq, \overline{\overline{S\Theta^3}}Aq) = 5448$$
$$463 \quad (PbC^4H^6\Theta^4 Aq, \overline{\overline{S\Theta^3}}Aq) = 7656$$
$$470 \quad (2AgN\Theta^3, \overline{\overline{Ba}}Aq) = 17380$$
$$471 \quad (AgN\Theta^3, HCl\overline{Aq}) = 15750$$
$$435 \quad (CuC^4H^6\Theta^4 Aq, \overline{\overline{Ba}}Aq) = 14072.$$

e. **Partielle Zersetzungen.**

$$\text{No. } 387 \quad (K^2S\Theta^4 Aq, 2\overline{N\Theta^3}Aq) = -2968^c$$
$$388 \quad (2KN\Theta^3 Aq, \overline{\overline{S\Theta^3}}Aq) = +709.$$

3. Doppelte Zersetzungen.

a. **Schwefelsaure Salze und Barytsalze.**

R	$(RS\Theta^4 Aq, BaCl^2 Aq)$		$(RS\Theta^4 Aq, BaN^2\Theta^6 Aq)$	
2 Na	No. 376	5240c	No. 383	4680c
2 K	377	5280	384	(5648) *)
2 N H^4	378	5408	385	5048
Mg	417	5600	423	4936
Mn	418	5600	.	.
Co	419	5688	.	.
Cd	420	5683	424	5128
Zn	421	5504	.	.
Cu	422	5616	425	5080
$\frac{2}{3}$ Be	440	6660	.	.
$\frac{1}{2}$ K Al	450	6407	.	.
$\frac{1}{2}$ K Cr	451	6136	.	.
$\frac{2}{3}$ Fe	452	9144	453	8592

*) Bezüglich dieser Gröfse, die abnorm ist, sehe man den Text an angegebener Stelle.

R	$(R SO^4 Aq, Ba C^4 H^6 O^4 Aq)$		$(R SO^4 Aq, Ba C^4 H^{10} . S^2 O^8 Aq)$	
2 Na	No. 431	5040c	No. 395	4884c
2 Ka	432	5136	.	.
Co	.	.	426	5784
Zn	433	4609	.	.
Cu	434	4368	427	5736
$\frac{2}{3}$ Fe	455	6736	.	.

R	$(R SO^4 Aq, Ba Cl^2 O^6 Aq)$		$(R SO^4 Aq, Ba S^2 O^6 Aq)$	
2 Na	No. 394	4980c	.	.
Mg	.	.	No. 428	5456c
Cd	.	.	429	5900
Cu	430	5950	.	.
$\frac{2}{3}$ Fe	454	9340	.	.

b. Einige andere Doppelzersetzungen.

R	$(Na^2 SO^4 Aq, R Aq)$	
$Pb N^2 O^6$	No. 462	1712c
$Pb C^4 H^6 O^4$	464	2980
$Sr Cl^2$	399	— 300
$Ca Cl^2$	400	— 438

No. 465. $(Pb C^4 H^6 O^4_2 Aq, 2 Na Cl Aq) = 136$.

Aus diesen 126 calorimetrischen Bestimmungen in Verbindung mit einigen der in meinen früheren Arbeiten mitgetheilten, läfst sich nun die Neutralisationswärme der Basen in den verschiedenen Salzen auf die oben mitgetheilte Art ableiten. In den folgenden Tafeln stelle ich diese Gröfsen zusammen, indem ich einige nicht bestimmte Glieder der verschiedenen Reihen in Analogie mit den bestimmten Gliedern ableiten werde. Durch einen Stern neben der Zahl werde ich solche calculirte Gröfsen bezeichnen. Ich werde ferner neben den von mir bestimmten Werthen die Differenz angeben, um welche die von Favre und Silbermann

bestimmten Werthe von den meinigen abweichen, und schliefslich werde ich aus meinen früheren Mittheilungen die Neutralisationswärme der Natronsalze der verschiedenen Säuren, die hier nicht näher untersucht sind, herausholen. Die Neutralisationswärme werde ich in allen Fällen auf 1 Mol. Schwefelsäure oder deren Aequivalent an anderen Säuren berechnet angeben, so dafs in den Formeln 1 Mol. der zweibasischen, aber 2 Mol. der einbasischen Säuren auftritt, wodurch die Vergleichung der Resultate bedeutend erleichtert wird.

1. Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure.

R	$(R, H^2SO^4 Aq)$		$(R, 2HCl Aq)$	
	Thomsen	Favre und Silbermann Differenz	Thomsen	Favre und Silbermann Differenz
$2\,\overline{Li}\,Aq$	31290c	.	27700c	.
$2\,\overline{Na}\,Aq$	31380	+ 240c	27490	+2766c
$2\,\overline{K}\,Aq$	31290	+ 876	27500	+3812
$2\,\overline{Tl}\,Aq$	31130	.	44340 [1])	.
$2\,\overline{NAe^4}\,Aq$	31010	.	.	.
$\overline{\overline{Ba}}\,Aq$	36900 [1])	+4486	27780	+2824
$\overline{\overline{Sr}}\,Aq$	30710	.	27630	.
$\overline{\overline{Ca}}\,Aq$	31140	.	27900	.
$\overline{\overline{Mg}}$	31220	—2340	27690	—1250
$2\,NH^3\,Aq$	28150	+1230	24540	+2532
$2\,NAe^3\,Aq$	28340	.	25040	.
$\overline{\overline{Mn}}$	26480	—2330	22950	— 485
$\overline{\overline{Ni}}$	26110	—2246	22580	—1756
$\overline{\overline{Co}}$	24670	—1110	21140	— 392
$\overline{\overline{Fe}}$	24920	—3176	21390	—1734

(R, H^2SO^4 Aq) Thomsen	Favre und Silbermann Differenz	(R, 2 H Cl Aq) Thomsen	Favre und Silbermann Differenz
23820c	—3340c	20290c	—4072
23410	—2500	19880	—3266
18440	—3000	14910	—2078
21060 [1])	.	14360 [1])	.
18800	.	15270	.
.	.	19420	.
.	— 776	16790 [1])	+5756
23500 [1])	.	42380 [1])	+3556
14490	+ 906	18640	.
20990	.	13640	.
16100	.	13730	.
16440	.	13680	.
.	+2222	11150	.
11250			

: 1) bezeichneten Fällen ist die gebildete Verbin-
slich, und die Präcipitationswärme des Nieder-
ammirt sich der Neutralisationswärme hinzu.

eutralisationswärme der Salpetersäure und Essigsäure.

(R, 2 NO^3H Aq) Thomsen	Favre und Silbermann Differenz	(R, 2 $C^2H^4O^2$ Aq) Thomsen	Favre und Silbermann Differenz
27360c	+3206c	26370c	+ 830c
27540	+3480	26430	+1516
28260	+2460	26900	— 396
27520	—1840	*26400	

R	(R, $2\,N\Theta^3 H\,Aq$)		(R, $2\,C^2 H^4 \Theta^2\,Aq$)	
	Thomsen	Favre und Silbermann Differenz	Thomsen	Favre und Silbermann Differenz
$2\,NH^3\,Aq$	24640c	+2712c	*23500c	+1798
$\overline{\overline{Cd}}$	20320	—4088	.	.
$\overline{\overline{Zn}}$	*19830	—3184	18030	—2590
$\overline{\overline{Cu}}$	14890	—2060	12820	—2292
$\frac{2}{3}\,\overline{\overline{\overline{Fe}}}$	11200	.	7990	.
$\overline{\overline{Pb}}$	15340	.	13120	+1216
$Pb\,\Theta$	17770	+ 710	15460	.
$Cu\,\Theta$	15250	.	13180	.
$Ag^2\,\Theta$	10880	+1532	.	.

Die Neutralisationswärme der salpetersauren Salze der fehlenden Glieder der Magnesiareihe läfst sich aus der der schwefelsauren Salze durch Subtraction von 3580c, und die der essigsauren Salze durch Subtraction von 5200c mit hinlänglicher Genauigkeit erhalten.

3. Neutralisationswärme der Unterschwefelsäure, Aetherschwefelsäure, Chlorsäure und Unterphosphorigen Säure.

(R, QAq)

R	Q			
	$S^2\Theta^6 . H^2$	$2\,C^2H^5 . S\Theta^4 . H$	$2\,Cl\Theta^3 . H$	$2\,PH^2\Theta^2 . H$
$2\,\overline{Na}\,Aq$	27070c	26930c	27520c	30320c
$\overline{\overline{Ba}}\,Aq$	27760	27560	28050	30930
$\overline{\overline{Mg}}$	27540	*27650	.	.
$\overline{\overline{Co}}$	*21200	21120	.	.
$\overline{\overline{Cd}}$	20360	*20250	.	.
$\overline{\overline{Cu}}$	*14970	14840	15550	.
$\frac{2}{3}\,\overline{\overline{\overline{Fe}}}$	.	.	10700	.

Die Neutralisationswärme der Unterschwefelsäure und der Aetherschwefelsäure fällt mit derjenigen der Chlorwasserstoffsäure sehr nahe zusammen.

4. Neutralisationswärme der Schwefelwasserstoffsäure.

R	(R, 2 SH^2 Aq)	(R, 2 SH^2)
2 $\overline{Na}$ Aq	15480^c	10720^c
$\overline{\overline{Ba}}$ Aq	15750	10990
2 NH^3 Aq	12390	7640

5. Neutralisationswärme der Natronsalze verschiedener Säuren.

In den ersten acht Abschnitten meiner neueren thermochemischen Arbeiten habe ich die Neutralisationsverhältnisse der Säuren einer umfassenden Untersuchung unterworfen. Aus den in dieser Untersuchung mitgetheilten Werthen werde ich hier diejenigen zusammenstellen, welche die Bildung der normalen Natronsalze betreffen. Auch in dieser Tafel werde ich alle Werthe auf 1 Mol. Schwefelsäure oder deren Aequivalent an anderen Säuren berechnet, angeben, so dafs alle diese Zahlen unter sich und mit den oben mitgetheilten vergleichbar werden. Ferner werde ich die Säuren nach der Gröfse der Neutralisationswärme in Gruppen ordnen, indem ich die neu hinzugekommenen Säuren in der Reihe einschalte. Die Resultate gelten natürlich alle für die *Reaction der in Wasser gelösten Säure* auf ebenfalls gelöstes Natronhydrat.

Normale Natronsalze.

Q		(2 Na Θ H Aq, Q Aq)
Fluorwasserstoffsäure	2 H . Fl	32540^c
Schwefelsäure	H^2 . $SΘ^4$	31380
Selensäure	H^2 . Se $Θ^4$	30390
Unterphosphorige Säure	2 (H . P $Θ^2$ H^2)	30320

	Q	(2 NaOH Aq, Q Aq)
Schweflige Säure	$H^2 . SO^3$	28970
Metaphosphorsäure	$2 (H . PO^3)$	28750
Phosphorige Säure	$H^2 . PO^3 H$	28370
Oxalsäure	$H^2 . C^2 O^4$	28280
Chlorwasserstoffsäure	$2 (H . Cl)$	27480
Bromwasserstoffsäure	$2 (H . Br)$	27500
Jodwasserstoffsäure	$2 (H . J)$	27350
Chlorsäure	$2 (H . Cl O^3)$	27520
Salpetersäure	$2 (H . N O^3)$	27360
Unterschwefelsäure	$H^2 . S^2 O^6$	27070
Selenige Säure	$H^2 . Se O^3$	27020
Chlorplatinsäure	$H^2 . Pt Cl^6$	27220
Fluorsiliciumsäure	$H^2 . Si Fl^6$	26620
Aetherschwefelsäure	$2 (H . Ae SO^4)$	26930
Ameisensäure	$2 (H . C H O^2)$	26400
Essigsäure	$2 (H . C^2 H^3 O^2)$	26310
Paraphosphorsäure	$\frac{1}{2} (H^4 . P^2 O^7)$	26370
Orthophosphorsäure	$H^2 . P O^4 H$	27080
Orthoarsensäure	$H^2 . As O^4 H$	27580
Citronensäure	$\frac{2}{3} (H^3 . C^6 H^5 O^7)$	25470
Weinsäure	$H^2 . C^4 H^4 O^6$	25310
Bernsteinsäure	$H^2 . C^4 H^4 O^4$	24160
Chromsäure	$H^2 . Cr O^4$	24720
Kohlensäure	$H^2 . C O^3$	20180
Borsäure	$H^2 . B^2 O^4$	20010
Unterchlorige Säure	$2 (H . Cl O)$	19370
Schwefelwasserstoffsäure	$2 (H . S H)$	15480
Cyanwasserstoffsäure	$2 (H . Cy)$	5530
Zinnsäure	$\frac{1}{2} (H^4 . Sn O^4)$	4780
Kieselsäure	$\frac{1}{2} (H^4 . Si O^4)$	2710

Mit Rücksicht auf die Neutralisationswärme der basischen und sauren Salze mufs ich auf meine Specialuntersuchungen verweisen.

Die mitgetheilten Resultate enthalten ein bedeutendes Material für theoretische Betrachtungen, und ich werde in einem folgenden Abschnitte, worin ich das Phänomen der Neutralisation von einem allgemeinen Standpunkte aus discutiren werde, auf die Bedeutung dieser Zahlen näher eingehen. Es wird sich dann zeigen, dafs hier viele einfache Relationen auftreten und über die Natur der Salze und ihrer Componenten interessante Aufschlüsse zu geben vermögen.

Kopenhagen, im Mai 1871.

II. *Untersuchung über die elektromotorischen Kräfte beim Contact verschiedener Metalle und über die Veränderung dieser Kräfte durch Wärme; von E. Edlund.*

(Schlufs von S. 428.)

Wir gehen nun zu den eigentlichen Beobachtungen über.

§. 4.

Eisen-Kupfer.

Versuch 1. Stromstärke = tg 23° 38′. Der Strom wurde nach $\frac{3}{4}$ Stunden umgewandt.

Ausschläge:	49,1	
	49,0	48,43
	46,6	
	42,6	45,20
	49,0	
	46,7	48,03
	49,7	
	Mittel	47,22.

Die unter Rubrik »Ausschläge« angeführten Zahlen bezeichnen die nach Millimetern berechneten Wege-Längen, die der Index während 45 Minuten zurücklegt. Wenn also der Strom das erste Mal umgewandt wurde, ging der Index 49,1mm nach der einen Seite. Wurde der Strom darauf umgewandt, ging derselbe 49mm zurück. Nach der bestimmten Zeit wurde der Strom abermals umgewandt, wobei der Index nach derselben Seite hin wie beim ersten Mal einen Ausschlag von 46,6 Scalentheilen gab. Wird nun das Mittel aus dem ersten und dem dritten Ausschlage genommen, zu diesem Mittel der zweite Ausschlag addirt, und dann diese Summe mit zwei dividirt, so erhält man 48,43. Auf diese Art sind die Mittelzahlen gebildet. Dieser Umweg war nothwendig, weil der Index eine eigene von der Richtung des Stromes unabhängige Bewegung hatte. Wie oben angeführt, entspricht die Einheit dieser Zahlen ungefähr 0,002° C.

Versuch 2. Stromstärke = tg 16° 38'.

Ausschläge: 36,9
30,5 } 32,10
30,5
39,7 } 33,48
24,0
Mittel 32,79.

Versuch 3. Stromstärke = tg 16° 55'.

Ausschläge: 32,4
30,8 } 33,42
39,7

Versuch 4. Stromstärke = tg 5° 53'.

Ausschläge: 14,9
10,2 } 13,68
19,4
7,7 } 13,20
18,0
Mittel 13,44.

Versuch 5. Stromstärke = tg 5° 53′.

Ausschläge:	7,2	
	16,2	13,33.
	13,7	

Wenn der Ausschlag im Versuche 2 auf gleiche Stromstärke wie im Versuch 3 reducirt wird, und ebenso der Ausschlag im Versuch 5 auf die Stromstärke im Versuch 4, so erhält man respective 133,38 und 14,05. Nimmt man das Mittel aus diesen Zahlen und aus dem direct für dieselben Stromstärken beobachteten, so erhält man für tg 16° 55′ den Ausschlag 33,40 und für tg 5° 35′ den Ausschlag 13,74.

Werden nun diese Beobachtungen auf die oben angegebene Art berechnet, so erhält man als Mittelwerthe $\beta =$ 3,1825 und aus den Beobachtungen bei der

Stromstärke =	tg 16° 55′ α =	125,0
	tg 5° 53′ =	135,6
	tg 23° 38′ =	136,9
	Mittel	132,5.

Mehre Monate nach den vorstehenden Versuchen und nachdem schon ein grofser Theil der übrigen Metallcombinationen untersucht worden, wurde die Combination Eisen-Kupfer von neuem in den Apparat eingesetzt, und man stellte Versuche an, um unter andern auszumitteln, ob der Apparat während der langen Zwischenzeit möglicherweise eine Veränderung erlitten habe. Bei diesen Versuchen wurden folgende Resultate erhalten:

Versuch 6. Stromstärke = tg 27° 10′

Ausschläge:	4,1	
	100,9	54,35
	11,5	
	98,3	59,60
	30,3	
	80,0	57,95
	41,5	
	Mittel	57,30.

Versuch 7. Stromstärke $=$ tg 10° 8'.

Ausschläge:	11,9	
	38,0	23,85
	7,5	
	24,3	22,65
	34,5	
	Mittel	23,25.

Wenn diese beiden Versuche auf die oben angegebene Art berechnet werden, erhält man für $\beta = 1{,}625$ und $\alpha = 133{,}4$.

Nimmt man nun das Mittel aus den vier erhaltenen Werthen für α, so ist das Schlufsresultat $\alpha = 132{,}73$. Bei der Stromstärke $= 1 =$ tg 45° entwickelt oder absorbirt sich also auf der Contactstelle zwischen Kupfer und Eisen eine Wärmemenge, welche in der angenommenen Einheit von der Zahl 132,73 repräsentirt wird.

Bei nachstehenden drei Versuchen wurde der Strom nach 15 Minuten umgewandt, also noch ehe die Temperatur Zeit hatte stationär zu werden. Bei allen nachfolgenden Versuchen sollen der Kürze wegen nur die reducirten Zahlen aufgeführt werden.

Versuch 8. Stromstärke $=$ tg 28°.

Ausschläge:	36,35
	36,00
	35,00
	35,93
Mittel	35,82.

Versuch 9. Stromstärke $=$ tg 10°.

Ausschläge:	15,43
	15,20
	14,63
	15,38
Mittel	15,16.

Versuch 10. Stromstärke = tg 18°

Ausschläge:	23,78
	24,18
	24,45
	23,90
Mittel	24,08.

Wenn man hiernach α_1 und β_1 berechnet, α und β bei den übrigen Versuchen entsprechend, so erhält man im Mittel $\beta_1 = 3,1644$, sowie aus den Beobachtungen

bei tg. 28° α_1	= 92,74
18°	= 85,60
10°	= 90,11
Mittel	89,48.

Wenn der positive Strom vom Kupfer zum Eisen ging, entstand Abkühlung auf der Löthstelle.

Kupfer-Platin.

Versuch 11. Stromstärke = tg 12°.

Ausschläge:	9,13
	9,73
	10,95
Mittel	9,94.

Versuch 12. Stromstärke = tg 36° 45′.

Ausschläge:	31,90
	31,10
Mittel	31,50.

Versuch 13. Stromstärke = tg 23° 55′.

Ausschläge:	19,38
	19,53
Mittel	19,45.

Hiernach findet man $\beta = 0,5445$ und aus

dem Versuche 11	α = 47,34
12	= 48,16
13	= 46,15
Mittel	47,22.

Die elektromotorische Kraft des Platinkupfers wird also durch 47,22 ausgedrückt.

Folgende zwei Versuche wurden mit einer 15 Minuten langen Pause zwischen den Beobachtungen gemacht.

Versuch 14. Stromstärke = tg 37° 0'.

Ausschläge: 21,00
18,43
20,90
20,88
22,15

Mittel 20,67.

Versuch 15. Stromstärke = tg 15° 30'.

Ausschläge: 7,98
8,25
7,80
9,90
7,32

Mittel 8,25.

Aus diesen beiden Versuchen erhält man $\beta_1 = 0{,}3690$ und $\alpha_1 = 30{,}17$.

Wenn der positive Strom auf der Löthstelle vom Platin zum Kupfer ging, entstand daselbst Abkühlung.

Kupfer-Aluminium.

Versuch 16. Stromstärke = tg 29° 52'.

Ausschläge: 18,10
14,73
16,20

Mittel 16,34.

Versuch 17. Stromstärke = tg 14° 45'.

Ausschläge: 7,23
8,05
9,10

Mittel 8,13.

Versuch 18. Stromstärke = tg 41° 50'.

Ausschläge: 23,70
24,70
23,73

Mittel 24,04.

Aus diesen drei Versuchen erhält man $\beta = 0,4851$ und

aus dem Versuche 16	$\alpha = 31,40$
17	$= 30,65$
13	$= 31,65$
	Mittel 31,23.

Einige Monate, nachdem diese Messungen ausgeführt waren, wurde die Combination Kupfer-Aluminium wieder in den Apparat gesetzt, und folgende zwei Versuche angestellt:

Versuch 19. Stromstärke $=$ tg $38^{0}\ 15'$.

Ausschläge:	21,03
	21,30
Mittel	21,17.

Versuch 20. Stromstärke $=$ tg $20^{0}\ 55'$.

Ausschläge:	11,82
	10,13
Mittel	10,98.

Wenn die zwei letzten Versuche auf gewöhnliche Art berechnet werden, erhält man $\beta = 0,3182$ und $\alpha = 29,29$.

Wird das Mittel aus den bei der Combination Kupfer-Aluminium erhaltenen vier Werthen von α genommen, so erhält man als Resultat

$$\alpha = 30,77.$$

Wenn der positive Strom auf der Löthstelle vom Aluminium zum Kupfer ging, entstand daselbst Abkühlung.

Für jede der eben angeführten drei Metallcombinationen hat man drei Werthe von α erhalten. Dafs diese drei Werhe innerhalb der Gränzen der möglichen Beobachtungsfehler mit einander übereinstimmen, beweiset, dafs die angewandten Berechnungsformeln brauchbar sind. Eine mit der Combination Eisen-Kupfer angestellte Beobachtungs-Reihe, bei welcher zwei andere nicht versilberte Kupfer-Cylinder benutzt wurden, und welche defshalb hier als nicht unvergleichbar mit den übrigen Beobachtungen aufgenommen sind, lieferten fünf Werthe von α, welche ebenfalls innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler mitein-

ander übereinstimmten. Dasselbe gilt auch von den Versuchen, bei denen die Beobachtungen nach einer Zwischenzeit von 15 Minuten angestellt wurden. Die fünf Werthe von α, in der Combination Eisen-Kupfer unterscheiden sich nicht mehr von einander, als dafs man diese Verschiedenheiten als von Beobachtungsfehlern herrührend, betrachten kann.

Kupfer-Gold.

Versuch 21. Stromstärke = tg 36° 40′.

Ausschläge:	10,90
	10,88
Mittel	10,89.

Versuch 22. Stromstärke = tg 40° 45′.

Ausschläge:	13,00
	11,98
Mittel	12,49.

Versuch 23. Stromstärke = tg 25° 45′.

Ausschläge:	5,70
	8,12
Mittel	6,91.

Wenn diese drei Versuche berechnet werden, erhält man $\beta = 0$ und $\alpha = 14{,}5$. Dafs β hier $= 0$ wird, und folglich die Ausschläge proportional der Stromstärke werden, kommt ohne Zweifel daher, dafs die Temperatur-Erhöhung in den Cylindern sehr geringe ist, weil die Wärmeentwicklung in den Drähten, die gute Elektricitäts-Leiter sind, sehr unbedeutend wird. Die Abkühlung der Cylinder wird dann proportional dem Temperatur-Ueberschufs in den Wänden, und dieser Ueberschufs proportional der eingeschlossenen Luft.

Werden nun diese drei Versuche in Voraussetzung der Proportionalität zwischen den Ausschlägen und den Stromstärken berechnet, so erhält man folgende Vergleichung der beobachteten und berechneten Zahlen.

Beobachtet	Berechnet
6,91	6,99
10,89	10,80
12,49	12,49.

ere mit den vorhin genannten nicht versilberten gestellte Beobachtungs-Reihe, welche hier nicht ı ist, gab für Kupfer-Gold $\alpha = 12{,}56$. Die .e mit denselben Cylindern mit Eisen-Kupfer urde, gab bei dieser Combination $\alpha = 115{,}73$. Werthe sind geringer als die, welche vorhin ıd, nämlich: 14,5 und 132,73. Werden die ie letzteren dividirt, so erhält man:

$$\frac{14{,}50}{12{,}56} = 1{,}154 \text{ und } \frac{132{,}73}{115{,}73} = 1{,}147;$$

ienten als gleich angesehen werden können. eihen bestätigen sich also gegenseitig.

nde Versuche wurden mit derselben Combina- Gold mit 15 Minuten Zeit zwischen den Beob- gestellt:

24. Stromstärke = tg 33° 0'.

Ausschläge: 6,33
7,90
6,98
7,58
6,70

Mittel 7,10.

25. Stromstärke = tg 43° 15'.

Ausschläge: 9,20
10,33
9,38
9,45
9,70

Mittel 9,61.

ese zwei Versuchs-Resultate berechnet werden, $?_1 = 0$ und aus den Beobachtungen

er Stromstärke = tg 33° $\alpha = 10{,}93$

43° 15' $= 10{,}22$

Mittel 10,58.

Wenn der positive Strom vom Golde zum Kupfer ging, entstand Abkühlung auf der Löthstelle.

Kadmium-Kupfer.

Versuch 26. Stromstärke = tg 39° 50′.

Ausschläge:	6,00
	5,05
	6,15
Mittel	5,73.

Darauf wurden folgende Versuche mit 15 Minuten Zeit zwischen den Beobachtungen gemacht:

Versuch 27. Stromstärke = tg 39° 50′.

Ausschläge:	4,10
	4,38
	4,15
Mittel	4,21.

Versuch 28. Stromstärke = tg 24° 0′.

Ausschläge:	2,48
	1,70
	2,23
	1,60
	2,10
	2,40
	1,95
Mittel	2,07.

Wenn β_1 und α_1 aus den Versuchen 27 und 28 berechnet werden, erhält man $\beta_1 = 0$ und aus dem

Versuche 27	$\alpha_1 = 5,05$
28	$= 4,65$
Mittel	$\alpha_1 = 4,85$.

Aus dem Versuche 26 erhält man, da β hier = 0 seyn mufs,

$$a = 6,87.$$

Wenn der positive Strom vom Kupfer zum Kadmium ging, entstand Abkühlung auf der Contact-Stelle.

Kupfer-Blei.

Versuch 29. Stromstärke = tg 36° 0'.

Ausschläge: 14,88
14,45

Mittel 14,67.

Versuch 30. Stromstärke = tg 20° 0'.

Ausschläge: 7,53
7,57

Mittel 7,55.

Wenn diese Versuche auf gewöhnliche Art berechnet werden, erhält man $\beta = 0{,}1419$ und $\alpha = 20{,}93$.

Nachfolgende zwei Versuche wurden mit 15 Minuten Zeit zwischen den Beobachtungen angestellt.

Versuch 31. Stromstärke = tg 36° 0'.

Ausschläge: 10,03
9,48
10,80
10,40
9,58

Mittel 10,06.

Versuch 32. Stromstärke = tg 20° 0'.

Ausschläge: 6,80
4,78
5,90
5,38

Mittel 5,72.

Hieraus erhält man $\beta_1 = 0{,}8067$ und $\alpha_1 = 16{,}53$.

Wenn der positive Strom auf der Löthstelle vom Blei zum Kupfer ging, entstand Abkühlung daselbst.

Kupfer-Wismuth.

Versuch 33. Stromstärke = tg 8° 20'.

Ausschläge: 115,63
111,50
116,78

Mittel 114,64.

Versuch 34. Stromstärke = tg 12° 0′.

Ausschläge:	157,65
	174,95
	179,98
Mittel	170,86.

Versuch 35. Stromstärke = tg 5° 15′.

Ausschläge:	75,65
	71,78
	62,90
Mittel	70,11.

Wenn diese drei Versuche auf gewöhnliche Art berechnet werden, erhält man $\beta = 0$ und $\alpha = 783,1$.

Wenn man mit diesem Werth von α die Ausschläge der verschiedenen Stromstärken berechnet, und das Resultat mit den beobachteten Ausschlägen vergleicht, so erhält man:

Beobachtet	Berechnet
114,64	114,71
170,86	166,45
70,11	71,96.

Dafs β hier = 0 wurde, und also die Ausschläge sich proportional den Stromstärken erwiesen, kam ohne Zweifel daher, dafs die angewandten Stromstärken relativ klein waren. Die Wärmeentwicklung im Drahte war defshalb unbedeutend und der Temperatur-Ueberschufs der Cylinder geringe, weshalb auch die Abkühlung proportional dem Temperatur-Ueberschufs wurde.

Wenn der positive Strom vom Wismuth zum Kupfer ging, entstand Abkühlung auf der Löthstelle.

Kupfer-Zinn.

Die Beobachtungen in den beiden nachfolgenden Versuchen wurden mit einer Zwischenzeit von 15 Minuten ausgeführt.

Versuch 36. Stromstärke $= \operatorname{tg} 40^0\,0'$.

Ausschläge:	15,18
	14,78
	12,35
	16,73
	17,25
	16,15
	11,08
Mittel	14,79.

Eine andere bei derselben Stromstärke angestellte Reihe und ebenso sieben Bestimmungen enthaltend, ergab als Mittel 14,40. Folglich erhielt man aus diesen beiden Reihen als Mittel 14,60.

Versuch 37. Stromstärke $= \operatorname{tg} 20^0\,0'$.

Ausschläge:	9,60
	5,40
	8,98
	4,18
	3,25
	5,55
	7,35
Mittel	6,33.

Wenn die Resultate dieser Versuche berechnet werden, so erhält man $\beta_1 = 0$ und

aus dem Versuche 36	α_1	$= 17,40$
37		$= 17,39$
	Mittel	17,40.

Die Ursache der Variationen in den Ausschlägen, wenn die Beobachtungen nach einer Zeit von 15 Minuten gemacht werden, ist vorstehend angegeben worden.

Wenn der positive Strom durch die Löthstelle vom Zinn zum Kupfer ging, entstand Abkühlung daselbst.

Kupfer-Silber.

In nachfolgenden Versuchen wurden die Beobachtungen nach einer Zwischenzeit von 15 Minuten angestellt.

Versuch 38. Stromstärke = tg 39° 23′.

Ausschläge:	0,81
	0,69
	0,57
	0,81
	0,85
Mittel	0,75.

Bei der Stromstärke = tg 45° erhält man $\alpha_1 = 0{,}91$.

Wenn der positive Strom auf der Contactstelle vom Silber zum Kupfer ging, entstand Abkühlung.

Zink-Silber.

Die Beobachtungen nach Verlauf von 15 Minuten.

Versuch 39. Stromstärke = tg 39° 0′.

Ausschläge:	0,85
	0,93
	1,00
Mittel	0,93.

Bei der Stromstärke = tg 45° erhält man $\alpha_1 = 1{,}15$.

Ging der positive Strom vom Silber zum Zink, so entstand Abkühlung auf der Contactstelle.

Für die Combination *Zink-Kupfer* mufste also α_1 in Folge der beiden letzten Versuche = 0,24 werden.

Platin-Palladium.

Da ich vermuthete, dafs die elektromotorische Kraft zwischen Palladium und Platin geringer seyn würde, als zwischen den erstgenannten und einigen andern der vorher untersuchten Metalle, so wurden diese beiden mit einander zusammengelöthet. Weil der Palladium-Draht, den ich zur Hand hatte, eben nur hinreichte, um den einen Kupfercylinder damit zu versehen, wurde in den andern Cylinder ein Platindraht gesetzt, der nicht mit einem anderen zusammengelöthet war. Es schien mir nämlich, dafs die Unannehmlichkeiten, welche durch kleine Variationen in der Stromstärke entstehen, leichter vermieden werden könnten, wenn der Strom die beiden Cylinder in Drähten durchlau-

fen mufste, welche beinahe gleichen Leitungs-Widerstand hatten, als wenn der Strom nur durch den einen Cylinder gehen sollte. Aus dem Vorhergehenden ist klar, dafs, wenn sich nur in dem einen Cylinder eine Löthstelle befindet, der Ausschlag nur halb so grofs werden kann, als wenn in beiden Löthstellen vorhanden sind, von denen die eine erwärmt und die andere abgekühlt wird. Das in diesem Falle erhaltene Resultat mufs also mit zwei multiplicirt werden, um mit den früheren vergleichbar zu werden.

Versuch 40. Stromstärke = tg 18° 15′.

Ausschläge:	7,53
	9,35
Mittel	8,44.

Da die Stromstärke nicht besonders grofs ist, so kann der Ausschlag als proportional derselben angesehen werden, wonach man für die Stromstärke $= \text{tg}\, 45^0 \frac{\alpha}{2} = 25{,}60$ erhält, und folglich $\alpha = 51{,}20$.

Ging der positive Strom vom Palladium zum Platin, so entstand Abkühlung auf der Löthstelle.

Wenn man für die Metall-Combinationen, für welche sowohl α wie α_1 bestimmt wurden, diese beiden Gröfsen mit einander vergleicht, so findet man, dafs im Mittel $\alpha = 1{,}42\,\alpha_1$. Man kann also aus der letzteren die erstere erhalten, und also auch den Werth von α für die Combinationen bekommen, für welche diese Gröfse nicht durch directe Beobachtungen bestimmt worden. Auf diese Art erhält man für die Combinationen:

Eisen-Kupfer	$1{,}42\,\alpha_1$	=	127,06
Kadmium-Kupfer	»	=	6,89
Kupfer-Gold	»	=	15,02
Kupfer-Blei	»	=	23,47
Kupfer-Platin	»	=	42,84
Kupfer-Zinn	»	=	24,71
Kupfer-Silber	»	=	1,29
Zink-Kupfer	»	=	0,34.

Aus der Theorie der **Peltier**'schen Phänomene wissen wir, dafs auf der Contact-Stelle Abkühlung entsteht, wenn der Strom dieselbe Richtung hat wie derjenige, welcher durch die elektromotorische Kraft auf der Contact-Stelle verursacht wird. Weil Abkühlung auf der Contact-Stelle z. B. zwischen Eisen und Kupfer entsteht, wenn der Strom vom Kupfer zum Eisen geht, so bedeutet diefs, dafs die elektromotorische Kraft auf dieser Stelle einen Strom hervorzubringen sucht, der vom Kupfer zum Eisen geht. Beim Contact wird also das Eisen positiv und das Kupfer negativ elektrisch. Ueberdiefs ist es ein bekannter Erfahrungs-Satz, dafs, wenn mehre Metalle A, B, C usw. der Reihe nach mit einander in einen Ring zusammengelöthet sind, kein Strom entsteht, wenn alle Contact-Stellen gleiche Temperatur haben. Die elektromotorische Kraft zwischen A und C mufs defshalb ebenso grofs seyn wie die zwischen A und B, sammt B und C zusammen genommen. Bringt man diese beiden Sätze in Anwendung, so erhält man aus den vorhergehenden Bestimmungen folgende elektromotorische Reihe, welche mit dem positivesten der untersuchten Metalle anfängt, und mit dem negativesten derselben schliefst. Die untenstehenden Zahlen bezeichnen die elektromotorische Kraft jedes Metalles beim Contact mit Kupfer:

	α	$142\alpha_1$	Mittel
Eisen	132,50 133,40	127,06	130,99
Kadmium	6,87	6,89	6,88
Zink	—	0,34	0,34
Kupfer	0,00	0,00	0,00
Silber	—	1,29	1,29
Gold	14,50	15,03	14,76
Blei	20,93	23,47	22,20
Zinn	—	24,71	24,71
Aluminium	30,77	—	30,77
Platin	47,22	42,84	45,03
Palladium	96,23	—	96,23
Wismuth	78,31	—	783,1.

§. 5.

Die Metall-Combinationen, deren elektromotorische Kräfte in dem vorhergesagten bestimmt wurden, wurden auch in Hinsicht ihrer thermo-elektrischen Eigenschaften untersucht. Da jede Combination mit Ausnahme von Platin-Palladium aus zwei Doppeldrähten bestand, so wurde zuerst einer von jeder Combination vorgenommen. Nachdem alle diese durchgegangen waren, wurden auch die übrigen untersucht, theils um die ersteren Bestimmungen zu controliren, theils um nachzusehen, ob die Drähte, die zu einer Combination gehörten, möglicherweise etwas verschieden von einander wären. Diefs war auch bei einigen der Fall, und für diese wurde aufs neue eine Bestimmung mit jedem Drahtpaar gemacht. Die Untersuchung wurde auf folgende Art bewerkstelligt: In der Nähe der Löthstelle wurde jeder Draht rechtwinklig gebogen, so dafs die beiden Drähte parallel wurden, und einen Abstand von ungefähr 10^{mm} von einander bekamen. Die Löthstelle war in der Mitte des Stückes, welches dieselben vereinigte. Da die Wismuthstange nicht gebogen werden konnte, so wurde der damit zusammengelöthete Kupferdraht statt ihrer zweimal in der Nähe der Löthstelle rechtwinklig gebogen. In dieser Combination lag also die Löthstelle in der Nähe des Mittelstückes zwischen den beiden Drähten, statt in der Mitte derselben. Die auf diese Art zubereiteten Drähte wurden durch den Kork in eine gröfsere Proberöhre von Glas eingesetzt, und durch denselben Kork führte man auch ein empfindliches Thermometer, so dafs dessen kleine Kugel sich mit ihrer Mitte gegen die Löthstelle stützte. Die Proberöhre war durch ein Loch in der Mitte eines dünnen Holzdeckels gesteckt, welcher auf ein gröfseres mit kaltem Wasser gefülltes Glasgefäfs gelegt wurde. Damit das Wasser durch die Luft im Zimmer nur langsam erwärmt werden konnte, war das Glasgefäfs mit einem Lager von Baumwolle umgeben. Die freien Enden der beiden durch den Kork der Proberöhre gehenden und vertikal aufsteigenden Me-

talldrähte wurden durch den Boden einer kleiner Ho
gesteckt, und dort durch kleine Klemmschrauben
die Leitungsdrähte mit dem Magnetometer vereinigt.
Holzdose wurde ein zweites, dem ersteren völlig g
Thermometer gesteckt, so dafs dessen Kugel den V
dungsstellen nahe kam. Die Löcher im Boden der
und die obere Seite derselben wurden mit Baumwoll
stopft, um die Luftströmungen von aufsen, welche die
peratur plötzlich verändern konnten, abzuhalten.
Temperatur war übrigens ungefähr dieselbe, wie d
äufseren Luft. Die Temperatur der Löthstelle in der
röhre war bei allen Versuchen ungefähr + 10°. Z
tersuchung des galvanischen Leitungsvermögens wa
Leitung zum Magnetometer eine Rolle mit übersp
Kupferdrahte eingeschaltet. In dieser konnte ein
Metallröhre eingeschobener Stahl-Magnet eine b
Wege-Länge auf und nieder geführt werden. Da
ductionskraft auf diese Art unverändert blieb, so
die mit dem Inductor erhaltenen Ausschläge im
meter proportional dem Leitungsvermögen seyn. R
stat war ebenfalls in die Leitung eingeschaltet, w
doch nur bei der Combination Wismuth-Kupfer,
vielfach gröfseren Ausschlag als die anderen gab, a
zu werden brauchte. Das Magnetometer, dessen A
auf die gewöhnliche Weise mit Fernrohr und Sc
lesen wurden, hatte ein vollkommen astatisches Na
so dafs die erdmagnetische Kraft nicht auf das
wirken konnte. Die nöthige Richtkraft wurde da
halten, dafs das Nadelsystem mit dem dazu g
Spiegel an einem feinen Silberdrahte aufgehängt
sen Torsionskraft dem Systeme eine bestimmte
gab. Diese Art der Aufhängung führt den wicht
theil mit sich, dafs man durchaus unabhängig ist
Veränderungen in der erdmagnetischen Deklinat
Ausschläge sind proportional der Stromstärke.
ein neues Drahtpaar eingesetzt, so wartete man m
sten Beobachtung eine längere Zeit, bis die Con

emperatur, die das dazu gehörende Thermo
ehmen konnten, worauf die Beobachtungen
vischenzeiten auf einander folgten. Es war
bei diesen Beobachtungen zu befürchten, da
e Wärmeleitung von den wärmeren zu den
en stattfand; und dafs defshalb die Contact
anz dieselbe Temperatur hatten, die das The
gab, dessen Wärmegrad theilweise auch von d
nden Luft abhängig war. Um zu prüfen,
all wäre, wurden die Drähte einiger Combinati
ähten derselben Art verlängert, so dafs der A
der genannten Holzdose bis zum Korke in der
mehr als doppelt so grofs wie vorher wurde
usschlag blieb unverändert. Der vermuthete An
lern war also nicht da. Im Nachfolgenden sind
chtungen, welche dieselbe Metall-Combination
auf einer Stelle angeführt, obgleich sie nicht z
it gemacht wurden.

. 41.

Kupfer-Zinn.
No. 1.

turdifferenz Contact-Stelle	Ausschläge der Magnetometer	Leitungsvermögen (Ausschläge mit dem Inductor)
3,7	35,0	
3,6	34,0	166,0
3,4	32,0	166,0
3,4	32,5	Mittel 166,0.
3,4	Mittel 33,48	
3,5		

. 42.

No. 2.

turdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
7,9	33,2	
7,7	32,0	167,5
7,6	31,9	167,5
7,5	30,6	Mittel 167,5.
7,68	Mittel 31,93	

Wenn man aus den Ausschlägen in diesen beiden Versuchen berechnet, was sie hätten werden müssen, wenn der Temperatur-Unterschied 10° und das Leitungsvermögen 160 gewesen, so erhält man für die erste Combination

u = 37,96 und
für die zweite = 39,72
Mittel 38,84.

Versuch 43.

Kupfer-Silber.
No. 1.

Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
9°,0	1,2	166,0
8 ,4	1,2	167,0
8 ,3	1,2	167,0
8 ,1	1,2	Mittel 166,7.
Mittel 8 ,45	Mittel 1,2	

Versuch 44.

No. 2.

Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
8°,8	2,2	168,0
8 ,7	2,2	168,0
8 ,2	2,1	168,0
8 ,1	2,1	
Mittel 8 ,45	2,15	

Wenn u aus diesen beiden Versuchen berechnet wird, so erhält man:

für No. 1 u = 1,36 und
2 = 2,42
Mittel = 1,89.

Versuch 45.

Kupfer-Aluminium.
No. 1.

Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
7°,4	32,0	167,0
7 ,2	31,0	167,0
7 ,3	31,5	167,0
7 ,3	31,0	
Mittel 7 ,3	31,38.	

Versuch 46.

	No. 2.	
8°,1	37,3	168,0
7 ,9	36,7	168,0
7 ,9	35,0	168,0
7 ,8	34,6	
Mittel 7 ,93	35,9	

Hiernach in No. 1 $u = 41{,}18$
2 $= 43{,}12$
Mittel 42,15.

Versuch 47.

Kadmium-Kupfer.

	No. 1.	
Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
9°,6	10,5	
9 ,5	10,1	167,0
9 ,3	10,0	166,5
9 ,1	9,8	166,8
8 ,9	9,7	
Mittel 9 ,28	10,02.	

Versuch 48.

	No. 1.	
10°,4	10,5	166,0
10 ,3	10,0	
10 ,4	10,2	
10 ,2	10,2	
9 ,9	10,5	
Mittel 10 ,24	10,28.	

Versuch 49.

	No. 2.	
8°,9	9,0	167,5
8 ,6	8,2	167,5
8 ,2	8,3	167,5
8 ,1	7,5	
Mittel 8 ,45	8,25.	

Hiernach erhält man aus

No. 1	$u =$	10,36
»	$=$	9,68
No. 2	$=$	9,33
	Mittel	9,79.

Versuch 50.

Kupfer-Platin.

No. 1.

Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
8°,6	51,0	
8 ,6	50,5	166,0
8 ,5	50,5	163,5
8 ,3	50,0	164,8.
Mittel 8 ,5	50,5.	

Versuch 51.

No. 2.

Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
7°,8	47,0	168,0
7 ,4	47,0	168,0
7 ,3	45,5	168,0
7 ,2	45,0	
Mittel 7 ,53	46,13.	

Hiernach erhält man aus

No. 1	$u =$	57,68
No. 2	$=$	59,13
	Mittel	58,41.

Versuch 52.

Kupfer-Gold.

No. 1.

Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
8°,7	21,5	
8 ,4	20,0	166,0
8 ,0	19,3	
7 ,9	20,3	
Mittel 8 ,25	20,28.	

Versuch 53.

No. 2.

8°,8	22,0	167,0
8 ,4	21,5	167,0
8 ,3	20,5	167,0
8 ,2	21,0	
Mittel 8 ,43	21,26.	

Hiernach erhält man aus

No. 1 $u = 23,69$
No. 2 $= 24,15$
Mittel 23,92.

Versuch 54.

Eisen-Kupfer.

No. 1.

Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
6°,0	88,2	164,5
6 ,0	84,0	166,0
5 ,8	84,8	165,3
5 ,7	82,5	
5 ,7	84,88	
Mittel 5 ,84.		

Versuch 55.

No. 1.

7°,9	119,5	166,0
7 ,7	117,5	167,0
7 ,7	117,0	166,5
7 ,4	116,3	
Mittel 7 ,68	117,8.	

Versuch 56.

No. 2.

8°,3	126,4	166,0
8 ,4	127,0	166,0
8 ,3	127,8	166,0
8 ,3	127,0	
Mittel 8 ,33	127,05.	

Versuch 57.

	No. 1.	
7°,8	121,5	165,0
7 ,6	117,5	166,1
7 ,5	116,5	166,0
7 ,4	115,0	165,7.
Mittel 7 ,58	117,4.	

Hiernach erhält man aus

No. 1	u = 140,7
»	= 147,4
No. 2	= 147,0
»	= 149,6
	Mittel 146,18.

Versuch 58.

Kupfer-Blei.

Temperaturdifferenz	No. 1. Ausschläge	Leitungsvermögen
5°,7	17,0	
5 ,8	17,0	167,0
5 ,8	17,0	167,0
5 ,9	17,0	167,0.
Mittel 5 ,8	17,0.	

Versuch 59.

	No. 1.	
9°,0	24,5	166,5
8 ,8	24,0	168,0
8 ,5	23,0	167,3
8 ,4	23,8	
Mittel 8 ,68	23,83.	

Versuch 60.

	No. 2.	
8°,4	26,1	166,5
8 ,0	24,8	165,5
7 ,9	24,5	166,0
7 ,7	23,5	
Mittel 8 ,0	24,73.	

Versuch 61.

	No. 2,	
6°,7	17,0	
6 ,5	17,0	166,0
6 ,4	16,9	167,0
6 ,2	16,0	165,5
Mittel 6 ,45	16,73.	

Hiernach erhält man aus

No. 1	$u = 28{,}08$	27,17
»	$= 26{,}26$	
No. 2	$= 29{,}79$	27,36
»	$= 24{,}93$	
	Mittel	27,27

Versuch 62.

Kupfer-Wismuth.

No. 1.

Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
8°,3	297,0	64,5
8 ,1	288,8	64,0
7 ,9	282,5	64,5
7 ,7	276,0	64,5
Mittel 8 ,0	286,08	64,4.

Versuch 63.

	No. 1.	
7°,9	285,0	64,5
7 ,9	275,0	63,0
7 ,7	268,0	65,0
7 ,5	258,7	64,2
Mittel 7 ,75	271,7.	

Versuch 64.

	No. 2.	
9°,1	290,0	64,5
8 ,8	286,0	65,5
8 ,7	282,0	64,5
8 ,4	276,0	66,5
Mittel 8 ,75	283,5	65,3.

Versuch 65.

	No. 2.	
6°,8	216,3	
6 ,6	217,0	65,3
6 ,8	215,0	
6 ,8	216,0	
Mittel 6 ,75	216,08	

Hiernach erhält man aus

No. 1	$u = 888{,}4$	881,05
»	$= 873{,}7$	
No. 2	$= 793{,}9$	789,15
»	$= 784{,}4$	
		Mittel 835,10.

Der große Unterschied in thermoelektrischer Hinsicht zwischen den beiden Combinationen Wismuth-Kupfer ist der Beachtung werth. Ohne Zweifel ist die Ursache hierzu die krystallinische Beschaffenheit des Wismuths. Es ist eine bekannte Sache, daſs Wismuth und Antimon nach den verschiedenen Krystallflächen eine verschiedene thermoelektrische Kraft haben. Die Krystalle, welche auf der Contactstelle mit dem Kupfer in Berührung kommen, können eine verschiedene Lage in den beiden Combinationen haben.

Versuch 66.

Zink-Silber.

Temperaturdifferenz	No. 1. Ausschläge	Leitungsvermögen
10°,0	3,2	165,5
9 ,9	3,0	165,5
9 ,7	3,0	165,5
9 ,5	3,0	
Mittel 9 ,78	3,05.	

Versuch 67.

	No. 2.	
7°,6	2,0	168,0
7 ,4	1,8	168,7
7 ,2	1,5	168,2
7 ,1	1,7	168,3.
Mittel 7 ,33	1,75.	

Hiernach erhält man aus

No. 1	$u = 3{,}02$
No. 2	$= 2{,}27$
	Mittel 2,65.

Versuch 68.

Platin-Palladium.

Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
7°,3	41,8	166,0
7 ,3	43,0	166,0
7 ,1	42,6	166,0
7 ,3	43,0	
Mittel 7 ,25	42,6.	

Hiernach erhält man

$$u = 56{,}63.$$

Der thermoelektrische Strom ging in jeder Combination auf der wärmeren Contactstelle von dem letztgenannten Metall zum ersten, also vom Kupfer zum Eisen, vom Wismuth zum Kupfer usw. Folglich hat man für die untersuchten Metall-Combinationen folgende thermoelektrische Reihe. Die nebenstehenden Zahlen bezeichnen die thermoelektrische Kraft bei der Berührung mit Kupfer.

Eisen	146,18
Kadmium	9,79
Zink	0,76
Kupfer	0,00
Silber	1,89
Gold	23,92
Blei	27,27
Zinn	38,84
Aluminium	42,15
Platin	58,41
Palladium	115,04
Wismuth	835,10.

Die Metalle befolgen also in der elektromotorischen und in der thermoelektrischen Reihe dieselbe Ordnung.

§. 6.

Wenn man die elektromotorische Reihe, wie sie in dem Vorhergehenden bestimmt worden, mit der elektrischen Spannungs-Reihe vergleicht, wie sie von Volta, Pfaff, Peclét und Anderen dargestellt wurde, so findet man nicht die geringste Uebereinstimmung zwischen denselben. So ist z. B. nach Volta's Spannungs-Reihe Zink positiv gegen Eisen, aber nach dem Vorhergehenden ist dies Verhältnifs umgekehrt; nach der Spannungs-Reihe ist Wismuth positiv gegen Platin, da hingegen nach der eben dargestellten Reihe Wismuth weit aufserhalb des Platins nach der negativen Seite liegt; Zinn und Blei sind nach der Spannungs-Reihe positiver als Kupfer, aber nach dem Obigen findet das Gegentheil statt usw. Die Ursache dieser mangelnden Uebereinstimmung ist jedoch nun nicht mehr so schwer zu finden. Grove's Gassäule und die galvanische Polarisation sind Beweise dafür, dafs die Gase bei der Berührung mit festen Körpern elektromotorisch sind. Dafs bei der galvanischen Polarisation eine wirklich contact-elektromotorische Kraft durch Berührung der Gase mit den Polflächen entsteht, glaube ich in einem früheren Aufsatze bewiesen zu haben [1]). Der entstandene Polarisationsstrom kann nicht von der chemischen Wirksamkeit im Polarisationsgefäfse hergeleitet werden, sondern hat seine wahre Ursache in der Bekleidung der Polflächen mit den abgelagerten Gasen. Da nun die Gase bei der Berührung mit festen Körpern elektromotorisch sind, so ist die Ursache der Verschiedenheit zwischen den beiden Reihen gegeben. Die Versuche, auf welche die Aufstellung der Spannungs-Reihe sich gründet, sind in einem luftvollen Raume angestellt. Wenn man also mit Hülfe des Elektroskops den elektrischen Zustand einer Scheibe von z. B. Kupfer und Zink untersucht, so hat man nicht nur Contact zwischen den beiden Metallen untereinander, sondern auch zwischen diesen und

1) *Oefversigt af K. Vet. Akds. Förhandl.* für 1867, S. 95. Pogg. Ann. Bd. 131, S. 586.

der umgebenden Luft. Da die festen Körper das Vermögen besitzen, die Gase auf ihrer Fläche mehr oder weniger zu condensiren und festzuhalten, so wird das Resultat im Allgemeinen dasselbe, auch wenn der Versuch in einem mehr oder weniger vollständigen Vacuum angestellt wird, weil die Gase auf diese Weise nicht ganz und gar von der Fläche des festen Körpers entfernt werden können. Man hat also bei diesen Versuchen drei Contacte in Betracht zu ziehen, welche alle elektromotorisch sind. Der im Elektroskop erhaltene Ausschlag ist ein Maafs der Resultante dieser drei Kräfte. Der Ausschlag ist also nicht eine Folge des Metall-Contactes allein, sondern aller drei zusammen, und es ist deshalb nicht zu verwundern, dafs die beiden Reihen nicht übereinstimmen. Dafs die auf den Metallflächen condensirten Gase nicht ohne Einwirkung auf die elektroskopischen Versuche sind, auf welche die Spannungs-Reihe sich gründet, ist keine neue Behauptung. Wie vorhin gesagt, ist sie schon als ein Einwurf gegen die Richtigkeit der Contact-Theorie hingestellt worden. Aber recht deutlich ist die Gröfse des Einflusses der Gase hierbei erst geworden, nachdem die *wirkliche* elektromotorische Reihe, wie sie durch den Metallcontact allein sich ergiebt, aufgestellt wurde.

Diesen angeführten Gründen gemäfs ist man mit voller Sicherheit zu nachstehender Behauptung berechtigt:

1. *Die elektrische Spannungs-Reihe der Metalle, wie sie, gegründet auf elektroskopische Versuche, aufgestellt worden ist, steht in keinem unmittelbaren Zusammenhange mit den elektromotorischen Kräften beim Contact der Metalle, weshalb man von dieser Reihe nicht auf die Gröfse oder die Beschaffenheit dieser Kräfte schliefsen kann.*

Aus diesem Satz geht unmittelbar der folgende hervor:

2. *Die Ordnung der Metalle in der elektromotorischen und thermoelektrischen Reihe ist vollkommen dieselbe.*

Die Gleichheit zwischen den beiden Reihen deutet auf einen nähern Zusammenhang zwischen den elektromotorischen und thermoelektrischen Kräften hin. Die contact-

elektromotorischen Kräfte verwandeln v
cität. Bei dem absoluten Nullpunkt der
gesetzt, daſs sich ein solcher in Wirklichk
den diese Kräfte keine elektrische Bewegung
können. Unter diesen Verhältnissen ist die
türlich, daſs das Vermögen dieser Kräfte, eine
Bewegung hervorzubringen, auf der vorhandene
menge beruht, oder mit andern Worten eine Fu
Temperatur ist. Dieses ist auch von Le Roux a
rimentellem Wege bestätigt worden. Er fand nämlic
die Wärmemenge, welche absorbirt oder producirt
wenn ein galvanischer Strom die Contactstelle zwis
Wismuth und Kupfer durchläuft, gröſser ist, wenn
Versuch bei + 100 Graden Temperatur, als wenn derse
bei dem gewöhnlichen Wärmegrad der Luft angestellt wi
Die elektromotorische Kraft beim Contact zwischen W
muth und Kupfer ist also bei dem ersteren Temperaturgra
gröſser als bei dem letzteren. Wenn man mehrere Meta
A, *B*, *C* usw. mit einander zu einem Ring zusammenlöth
so ist, wenn die Temperatur auf allen Löthstellen diesel
ist, die Summe der elektromotorischen Kräfte gleich N
Wenn dagegen die Temperatur auf einer der Löthun
stellen erhöht wird, so entsteht ein thermoelektris
Strom. Dieſs entspringt daraus, daſs die elektromotor
Kraft durch die Temperatur-Erhöhung verändert wird.
thermo-elektrische Strom ist also ein Maaſs für die V
derung, welche die contact-elektromotorische Kraft
det, wenn die Temperatur erhöht oder erniedrigt wi

Bei den obigen thermo-elektrischen Untersuc
zeigte sich, daſs der thermo-elektrische Strom auf d
meren Contactstelle immer in derselben Richtung
Strom ging, welcher durch die elektromotorische K
derselben Contactstelle erregt wurde. Diese Kr
also auf der wärmeren Contactstelle stärker als
kälteren, oder mit andern Worten, die contact-el
torische Kraft wuchs mit der Temperatur. Diese

wurden zwischen den Temperaturgränzen von ungefähr +10 und +20 Graden angestellt. Bei den Versuchen, welche zur Erforschung der Wärmeveränderung auf der Contactstelle beim Durchgang eines Stromes ausgeführt wurden, war die Temperatur des Drahtes nicht über + 30 Grade, aber in den meisten Fällen viel niedriger. Auf diesen Grund kann man folgenden Satz aufstellen.

3. *Die contact-elektromotorische Kraft für die elf untersuchten Metallcombinationen nimmt mit der Temperatur zu, wenn die Versuche bei einer Temperatur, die nicht +30 Grade übersteigt, angestellt werden.*

Dafs dieser Satz nicht für jede beliebige Temperatur gilt, folgt aus den Untersuchungen, die von mehreren Forschern bei höheren Temperaturen über die thermo-elektrischen Phänomene angestellt sind. Durch diese Untersuchungen weifs man, dafs der thermo-elektrische Strom abnehmen kann, wenn der Temperaturunterschied auf den Contactstellen erhöht wird.

Aus den Zahlen, welche den im Vorhergehenden angeführten beiden Reihen, der elektromotorischen und der thermo-elektrischen, beigefügt sind, ergiebt sich, dafs der thermo-elektrische Strom stärker ist für die Metallcombinationen, welche eine gröfsere elektromotorische Kraft besitzen, als für die, welche eine geringere haben. Das genaue Verhältnifs zwischen den elektromotorischen Kräften und den entsprechenden thermo-elektrischen Strömen erhält man durch Division der Zahlen in der einen Reihe mit den entsprechenden Zahlen in der andern. In der nachfolgenden Tabelle sind die erhaltenen Quotienten angeführt, wenn man die Zahlen, welche die Gröfse der elektromotorischen Kräfte bezeichnen, in diejenigen dividirt hat, welche die Gröfse der entsprechenden thermo-elektrischen Ströme repräsentiren:

Eisen-Kupfer	1,12
Kadmium-Kupfer	1,42
Zink-Kupfer	2,24

Kupfer-Silber	
Kupfer-Gold	
Kupfer-Blei	1,
Kupfer-Zinn	1,
Kupfer-Aluminium	1,2
Kupfer-Platin	1,57
Kupfer-Palladium	1,37
Kupfer-Wismuth	1,30
	1,20
	1,07.

Aus theoretischen Gründen könnte man erwar diese Quotienten gleich grofs wären, oder was dasse dafs die elektromotorischen und die thermo-elektr Kräfte einander proportional wären; aber diefs ist bei tem nicht der Fall. Im Allgemeinen nehmen die Quo ten in demselben Maafse ab, wie die elektromotorisc Kräfte gröfser werden. Dafs diese Abweichung von Theorie nicht auf möglichen Beobachtungsfehlern beru betrachte ich als durchaus sicher. Freilich können Beobachtungsfehler beim Bestimmen der elektromotorisch Kräfte grofs genug werden, worüber man sich wohl ni sehr zu wundern braucht, da die Temperaturunterschie welche gemessen werden müssen, so äufserst klein si Für die Combination Zink-Kupfer z. B. geht dieser Un schied nicht bis zu einem Tausendtheil eines Grades; Kadmium-Kupfer kaum bis anderthalb Hunderttheile Grades, und für Kupfer-Wismuth, welche von allen gröfste elektromotorische Kraft besitzt, bis zu 1,5 Gr Aber so grofs sind die Beobachtungsfehler doch nicht die bedeutende Variation in den angeführten Quot daraus erklärt werden kann. Vergleichen wir z. Combination Kupfer-Gold und Eisen-Kupfer mit ei Eine Reihe, aus Beobachtungen bei drei versch Stromstärken bestehend, gab für die elektromotorisch der ersteren Combination beinahe einstimmig die Za Eine andere Reihe, worin die Beobachtungen na Zeit von 15 Minuten aufeinander folgten, gab 15,0 Mittel 14,76 kann nicht sehr fehlerhaft seyn. Au Art ist die elektromotorische Kraft bei Eisen-Kup

mehrere Reihen bestimmt, welche im Mittel 130,99 geben, wo der wahrscheinliche Fehler nicht besonders grofs seyn kann. Dieselben zwei Combinationen waren auch mit Anwendung zweier anderer Kupfer-Cylinder, deren äufsere Flächen nicht versilbert waren, untersucht worden, und man hatte hierbei für Kupfer-Gold 12,56 und für Eisen-Kupfer 115,73 erhalten. Das Verhältnifs zwischen den zwei ersteren Zahlen unterscheidet sich nicht viel von dem Verhältnifs zwischen den zwei letzteren. Dasselbe ist mit den meisten der übrigen Combinationen der Fall. Die einzigen, welche eine gröfsere Unsicherheit haben können, sind Zink-Kupfer und Kupfer-Silber, weil darin die Temperaturunterschiede so unbedeutend sind. Aus diesem Grunde halten wir uns berechtigt, folgenden Satz aufzustellen:

4. *Die thermo-elektrischen Kräfte, welche bei verschiedenen Metallcombinationen bei einer gegebenen Temperaturveränderung entstehen, sind nicht proportional den elektromotorischen Kräften derselben Metallcombinationen.*

Mit Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie hat Clausius gezeigt, dafs die Erhöhung der elektromotorischen Kraft, wenn die Temperatur auf der Contactstelle steigt, proportional dem Temperaturzuwachs und der elektromotorischen Kraft seyn mufs. Läfst man die Carnot'sche Function gleich $A(a+t)$ seyn, wobei A das Wärmeaequivalent für die Einheit der Arbeit, t die Temperatur in Celsius-Graden und a die Zahl 273 ist, so folgt aus dieser Deduction, dafs $E=e(a+t)$, wo E die elektromotorische Kraft bei der Temperatur t, und e eine Constante ist, die nur von der Beschaffenheit der Metalle, die den Contact bilden, abhängt. Hieraus müfste folgen, dafs alle die obengenannten Quotienten gleich grofs würden, was jedoch, wie die Erfahrung zeigt, nicht der Fall ist. Es ist auch eine Folge der theoretischen Berechnung, dafs die thermo-elektrischen Ströme bei jeder beliebigen Temperaturgränze proportional den Temperaturunterschieden zwischen den Contactstellen seyn müssen, was, wie man weifs, eben so wenig mit den praktischen Versuchen

übereinstimmt. Aber die Ursache hierzu kann, wie Clausius angenommen, sehr wohl darin liegen, dafs die Metalle bei höheren Temperaturgraden Molecularveränderungen erleiden, deren Wirkung nicht in der Berechnung berücksichtigt werden kann. Viel schwerer ist es zu erklären, warum die genannten Quotienten nicht gleich sind, wie die Theorie es erfordert. Hier fanden keine höheren Temperaturen statt, und folglich auch keine merkbare Molecularveränderungen bei den Metallen. Ich kann hier nicht umhin, die Aufmerksamkeit auf ein Resultat zu richten, welches ich vor mehreren Jahren bei einer Untersuchung der Wärmephänomene erhielt, welche bei der Volumenveränderung fester Körper entstehen [1]). Wenn ein Metalldraht ausgedehnt wird, so wird er abgekühlt, und wenn er sich darnach langsam zusammenziehen kann, ohne dafs die Partikel in Oscillation gerathen, so wird er ebensoviel erwärmt, wie er bei der Ausdehnung abgekühlt wurde. Thomson hat mit Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie diese Temperaturveränderungen berechnet. Vergleicht man nun diese Versuchsresultate mit den theoretischen Berechnungen, so findet man, dafs sie nicht miteinander übereinstimmen. Wie bekannt, enthält Thomson's Formel das mechanische Aequivalent der Wärme, und diesem mufs man den Werth von 683 Kilogrammetern geben, um die Versuchsresultate mit der Theorie in Uebereinstimmung zu bringen. Die Uebereinstimmung in den Versuchs-Reihen zeigt, dafs diese Zahl nur einige wenige Procente unrichtig bestimmt seyn kann, und diefs wird auch durch den Umstand bestätigt, dafs wenn der gespannte Draht sich plötzlich und ohne Veranlassung äufserer mechanischer Arbeit zusammen zieht, die dann entstandene Wärmemenge, mit Hülfe der vorher gefundenen Zahl 683, den wahren Werth des mechanischen Aequivalents der Wärme giebt, nämlich: 434 Kilogrammeter. Man hat diesen Mangel an Uebereinstimmurg zwischen der Theorie und meinen Ver-

1) *Oefversigt af K. Vet. Akds. Förhandl.* für 1865 S. 95. Pogg. Ann. Bd. 126, S, 539. *Ann. de Chim. et de Phys. Ser.* 4, *T.* 8, *p.* 257.

suchen damit zu erklären versucht, daſs die Formel voraussetzt, daſs der Körper in allen Richtungen gleich groſse Wärmeausdehnung haben muſs, was mit ausgedehnten Drähten nicht der Fall seyn kann, wie ich sie bei meinen Versuchen anwandte [1]). Neulich hat Prof. Dahlander jedoch bewiesen, daſs die Wärmeausdehnung dadurch, daſs die Metalldrähte gestreckt werden, sich nicht verändert [2]). Da man nicht das Recht hat, ein Factum deſshalb zu verwerfen, weil es gegen die schon bekannten streitet, so muſs ich schlieſslich als ein Resultat meiner Untersuchung folgenden Satz aufstellen:

5. *Wenn man mit Hülfe des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie die Veränderungen berechnet, welche die contact-elektromotorischen Kräfte erleiden, so erhält man Resultate, welche nicht mit der Erfahrung übereinstimmen.*

III. *Ueber das Verhalten des Chlorophylls zum Licht; von Prof. Dr. E. Lommel.*

(Uebersandt vom Hrn. Verf. aus d. Schrift. d. phys. med. Soc. zu Erlangen.)

Bekanntlich beziehen die *grünen* (chlorophyllhaltigen) Pflanzen die gesammte Kohlenstoffmenge, welche sie am Aufbau ihres Körpers bedürfen, aus der Luft, indem sie die gasförmige Kohlensäure zerlegen in Kohlenstoff, welcher in der Pflanze zurückbleibt, und Sauerstoff, welchen sie an die Atmosphäre zurückgeben. Die *Assimilation* des Kohlenstoffs, für welche die abgeschiedene Sauerstoffmenge als Maſs dienen kann, vollzieht sich nur in den *chlorophyllhaltigen* Zellen unter dem Einflusse des *Lichts*. Das Chloro-

1) Paul de Saint-Robert. *Atti della Acad. delle scienze di Torino.* Januar 1868. *Ann. de Chim. et de Phys. Ser. IV, T.* 14.

2) *Oefversigt af K. Vet. Akds. Förhandl.* 1871.

phyll bleibt unthätig für die Assimilation, wenn es nicht durch Licht von geeigneter Qualität und Intensität angeregt wird; das Licht bewirkt keine Assimilation, wenn es nicht auf chlorophyllhaltige Zellen trifft. Daraus folgt, dafs das Studium dieses wichtigsten Lebensprocesses der Pflanzen, ohne welchen kein Wachsthum und Gedeihen möglich ist, gegründet seyn mufs auf eine genaue Bekanntschaft mit dem *Verhalten des Chlorophylls zum Licht.*

In optischer Hinsicht ist das Chlorophyll ausgezeichnet durch zwei hervorragende Eigenschaften: durch seine *Absorption* und durch seine *Fluorescenz.*

Um die Absorptionserscheinungen kennen zu lernen, bringt man die alkoholische und ätherische *Lösung* des Chlorophylls in Gefäfsen, deren ebene Glaswände parallel oder keilförmig zu einander geneigt sind, vor den Spalt des Spectroskops, so dafs das benutzte Sonnen-, Tages- oder Kerzenlicht die Blattgrünlösung durchdringen mufs, ehe es durch den Spalt zum Prisma gelangt. Indem man die Dicke oder Concentration der durchstrahlten Schicht abändert, kann man alle Abstufungen der Wirkung verfolgen, welche die Flüssigkeit auf die verschiedenen Theile des Spectrums ausübt. Um diese genau zu bezeichnen, bedienen wir uns der Fraunhofer'schen *Linien* als Merkzeichen.

Eine sehr dicke Schicht oder eine sehr concentrirte Lösung läfst nur das am wenigsten brechbare Roth vor der Fraunhofer'schen Linie *B* durchgehen, das gesammte Spectrum wird absorbirt. Bei fortschreitender Verdünnung kommt zuerst das Grün wieder zum Vorschein, dann das Gelb, Orange und theilweise das Roth. Eine aus frischen Blättern bereitete Lösung zeigt alsdann ein höchst charakteristisches Absorptionsspectrum. Während das äufserste Roth unversehrt bleibt, zeigt sich im mittleren Roth unmittelbar hinter *B* beginnend ein tiefschwarzer Streifen, welcher, nach der Seite von *B* hin scharf begränzt, zwischen *B* und *C* am dunkelsten ist; derselbe erstreckt sich noch über *C* hinaus, indem er sich dort mit minder scharfer Begränzung in den hellrothen Theil des Spectrums abstuft.

Ein zweiter ungleich schwächerer Absorptionsstreifen erscheint im Orange etwas hinter der Mitte von C und D, ein dritter im Grüngelb wenig hinter D, ein vierter im Grün unmittelbar vor E. Bezeichnen wir diese Streifen mit I, II, III, IV [1]), so geben diese Zahlen zugleich die Reihenfolge ihrer Intensität an, die drei letzteren Streifen sind jedoch ihrer Stärke nach mit dem ersten kaum vergleichbar; im Vergleich mit dessen tiefer Schwärze erscheinen sie blofs als schwache Schatten. Der erste Streifen zeigt sich schon in sehr verdünnter Lösung, deren schwach grünliche Färbung kaum wahrnehmbar ist, die anderen werden erst bemerkbar, wenn die Lösung sattgrün gefärbt ist.

Aufserdem wird noch die gesammte brechbarere Hälfte des Spectrums absorbirt; die Absorption beginnt schon vor F, und hüllt von F an das Blau und Violett in tiefe Dunkelheit; bei geeigneter Wahl des Concentrationsgrades bemerkt man jedoch, dafs vor G die Absorption etwas schwächer wird, um hinter G wieder anzuwachsen. An dieser Stelle befindet sich demnach die allerdings sehr verschwommene und daher für gewöhnlich nicht wahrnehmbare Gränze zwischen zwei sehr breiten das Blau und Violett bedeckenden Absorptionsstreifen, welche von Hrn. Hagenbach mit den Zahlen VI und VII bezeichnet worden sind. Hinsichtlich ihrer Stärke steht diese Absorption der blauen und violetten Strahlen derjenigen im Roth (I) am nächsten, ist jedoch wesentlich schwächer, während sie die der übrigen Streifen weit übertrifft.

Mit V bezeichnet Hr. Hagenbach einen Streifen, welcher bei einer *frischen* Blattgrünlösung nicht vorhanden ist, sondern nur bei Lösungen auftritt, die durch längeres Stehen und durch die Einwirkung des Lichtes *modificirt* sind. Dieser Streifen V liegt im Grün unmittelbar hinter b gegen F hin, etwas über die Mitte von b und F hinausreichend. Die oben angegebene Trennung zwischen den

1) Vergl. Hagenbach, Untersuchung über die optischen Eigenschaften des Blattgrüns; Pogg. Ann. Bd. CXLI, S. 245.

Streifen VI und VII ist bei einer solchen modificirten Chlorophylllösung nicht zu bemerken.

Nicht minder charakteristisch als die Absorption des Chlorophylls ist seine *Fluorescenz*. Wird eine Blattgrünlösung von Tageslicht, Kerzenlicht oder Sonnenlicht beleuchtet, so zeigt sie einen eigenthümlichen blutrothen Schimmer, welcher besonders lichtstark hervortritt, wenn man das einfallende Licht mittelst einer Linse auf der Glaswand des Gefäfses oder auf der Oberfläche der Flüssigkeit concentrirt. Es hat den Anschein, als ob die an sich grüne Flüssigkeit mit rothem Lichte *selbst leuchte*. Je concentrirter die Lösung ist, desto weniger tief dringt der rothe Schimmer in die Flüssigkeit ein, desto mehr beschränkt er sich auf die Oberfläche.

Um den Antheil kennen zu lernen, welchen die verschiedenen im einfallenden Licht erhaltenen Strahlengattungen an der Hervorrufung dieser Erscheinung haben, entwirft man ein reines Sonnenspectrum auf der freien Oberfläche der Flüssigkeit, indem man den aus dem Prisma austretenden Farbenfächer mittelst eines Spiegels oder mittelst eines total reflectirenden Prismas nach unten lenkt. Man erkennt so, dafs der rothe Schimmer sich fast über das ganze Spectrum ausbreitet. Nur das äufserste rothe Ende ist frei davon, aber schon kurz vor *B* beginnt die Fluorescenz und erstreckt sich mit der gleichen rothen Färbung, aber mit mannigfach wechselnder Intensität bis über das violette Ende hinaus in den ultravioletten Theil des Spectrums. Es zeigen sich auf dem gleichmäfsig düsterrothen Grunde dieses »fluorescirenden« Spectrums im vollkommensten Falle sieben hellere Streifen. Der erste Fluorescenzstreif liegt zwischen *B* und *C*, der zweite zwichen *C* und *D* näher bei *D*, der dritte nahe hinter *D*, der vierte unmittelbar vor *E*, der fünfte hinter *b* nach *F* hin, der sechste und siebente bedecken, hinter *F* beginnend, das noch übrige Spectrum. Der fünfte Streif ist nur bei der »modificirten« Blattgrünlösung wahrzunehmen, dagegen zeigt diese den sechsten und siebenten

in einen einzigen Streifen verschmolzen. Bei weitem am hellsten ist der erste Streif zwischen *B* und *C*, ihm steht der letzte (wenn wir VI und VII als einen einzigen rechnen) an Helligkeit zunächst.

Jeder dieser hellen Streifen im fluorescirenden Spectrum entspricht genau einem dunkeln Streifen im Absorptionsspectrum, sowohl in Hinsicht der Lage als der Stärke. *Das fluorescirende Spectrum beginnt an derselben Stelle wie das in concentrirter Lösung absorbirte.*

Um die Zusammensetzung des rothen Fluorescenzlichtes selbst kennen zu lernen, wird das fluorescirende Spectrum mittelst einer Cylinderlinse zu einem schmalen Streifen zusammengedrängt, und dieser durch ein Prisma, dessen brechende Kante mit der Längsrichtung des Spectralstreifens parallel läuft, betrachtet. Das so gesehene »abgeleitete« Spectrum des Fluorescenzlichtes enthält nur rothe Strahlen, deren Brechbarkeit dem zwischen *B* und *C* eingeschlossenen Theile des Sonnenspectrums entspricht.

Man kann das Fluorescenzlicht auch direct mit dem Spectroskop untersuchen, indem man dessen Spalt auf die in einem Glasgefäfs befindliche beleuchtete Flüssigkeit richtet. Nur mufs bei dieser Beobachtungsart der Einflufs des an der Glaswand zerstreuten Lichtes möglichst vermieden werden. Man findet auf diesem Wege das nämliche Resultat: *das Fluorescenzlicht der Chlorophylllösung besteht aus den rothen Strahlen zwischen B und C.* (Genauer gesprochen beginnt das Fluorescenzlicht schon etwas vor *B* und endigt etwas hinter *C*, seine gröfste Intensität fällt jedoch zwischen *B* und *C*).

Fassen wir die Thatsachen, welche wir bisher kennen gelernt, zusammen, so ergeben sich folgende Sätze: *Nur absorptionsfähige Lichtstrahlen erregen das Selbstleuchten oder Fluoresciren der Flüssigkeit*, und zwar in um so höherem Grade, je gröfser ihre Absorptionsfähigkeit ist. Dabei ruft jeder *homogene* (einfarbige) Lichtstrahl, welches übrigens seine Farbe auch seyn mag, die nämliche (aus den

rothen Strahlen zwischen *B* und *C*) *zusammengesetzte* Fluorescenzfarbe hervor.

Es besteht hiernach der innigste Zusammenhang zwischen Fluorescenz und Absorption. Um jene vom Gesichtspunkt der Theorie aus zu verstehen, werden wir zuerst die mechanischen Vorgänge bei der Absorption näher betrachten müssen. Nach dem Euler'schen Princip, welches durch Kirchhoff zu allgemeiner Anerkennung gebracht sich in neuester Zeit so glänzend in der Spectralanalyse der Himmelskörper bewährt hat, *absorbirt ein Körper alle Lichtstrahlen, mit deren Schwingungszahlen seine kleinsten Theilchen zu schwingen vermögen.*

Wir stellen uns vor, dafs jedes Körpermolecül [1]) vermöge der Art und Weise seines Aufbaues aus Atomen und vermöge der besonderen durch die chemischen Molecularkräfte (Affinität) zwischen diesen bestehenden Verkettung auf eine gewisse Anzahl einfacher *pendelartiger* Schwingungen gleichsam abgestimmt ist. Wird nun das Molecül von einer Welle getroffen, deren Periode mit einer jener dem Molecül eigenthümlichen Schwingungen übereinstimmt, so setzt sie durch ihre in gleichem Tact wiederholten Stöfse das Molecül in Bewegung oder verstärkt seine etwa schon vorhandene Bewegung. Die Welle giebt dabei entweder theilweise oder gänzlich ihre lebendige Kraft an die Molecüle des Körpers ab, sie geht defshalb nur geschwächt oder gar nicht durch den Körper hindurch, d. h. sie wird *absorbirt.* Andere Schwingungen, welche mit den in den Körpermolecülen gleichsam präformirten nicht stimmen, werden ungehindert oder wenig geschwächt durchgelassen. Dieser Vorgang ist analog mit dem, welcher in der Lehre vom Schall *Resonanz* genannt wird. Eine Saite erklingt bekanntlich, wenn in ihrer Nähe eine gleichgestimmte angeschlagen wird; die angeschlagene aber verstummt rascher, als wenn jene gleichgestimmte nicht vorhanden wäre, weil ein Theil

1) Unter »Molecül« verstehen wir stets, wie in der Chemie, eine Atomgruppe, welche durch die Natur, Anzahl und gegenseitige Lage ihrer Atome völlig bestimmt ist.

ihrer lebendigen Kraft zur Bewegung der anderen verwendet, d. h. von dieser *absorbirt* wurde.

Nun kann aber ferner gezeigt werden, dafs eine Wellenbewegung auch dann von einem Körpermolecül absorbirt wird, wenn dieses zwar nicht mit gleicher, aber mit genau *halb so grofser* oder genau *doppelt so grofser Schwingungszahl* zu vibriren fähig ist, oder wenn dasselbe, um die Ausdrücke der Akustik zu gebrauchen, *eine Octave tiefer* oder *eine Octave höher* gestimmt ist als die ankommende Welle. Wir haben also neben dem Euler-Kirchhoff'schen Absorptionsprincip noch den folgenden Satz: *Ein Körper absorbirt auch diejenigen Strahlen, deren Schwingungszahlen doppelt so grofs oder halb so grofs sind als die seiner eigenen Molecüle* [1]).

Nennen wir den Euler-Kirchhoff'schen Satz das »*Princip der directen Absorption*« oder »*der Absorption durch Einklang*«, so können wir den vorstehenden als »*Princip der indirecten Absorption*« oder »*der Absorption durch die nächst tiefere oder nächst höhere Octave*« bezeichnen.

Es ist begreiflich, dafs im Allgemeinen die indirecte Absorption von der directen an Energie übertroffen wird. Ferner läfst sich zeigen, dafs die Absorption durch die tiefere Octave weit energischer wirkt als die durch die

1) Gewöhnlich nimmt man an, dafs die Kraft, welche ein aus seiner Gleichgewichtslage entferntes Körpertheilchen wieder dahin zurückzuführen strebt, dieser Entfernung (der Elongation) einfach proportional sey. Diese Annahme gründet sich auf die Voraussetzung, dafs diese Entfernung, verglichen mit dem gegenseitigen Abstand der schwingenden Theilchen, verschwindend klein sey; wenn diese Voraussetzung auch für die Molecüle unter sich völlig zutreffen mag, so ist es doch nicht erlaubt, dieselbe auch für die Atome innerhalb der Molecüle ohne Weiteres gelten zu lassen. Jene Annahme führt zu einer *ersten Annäherung* an das wirkliche Verhalten, und als eine solche ist hinsichtlich der Absorption das Euler-Kirchhoff'sche Princip zu betrachten. Nimmt man dagegen, um der Wahrheit näher zu kommen, an, dafs die zwischen den Atomen eines Molecüls thätigen Kräfte nicht nur von der ersten *sondern auch von dem Quadrat der Elongation abhängen*, so ergiebt sich aufser dem Euler'schen Princip auch noch der obige Satz.

höhere Octave. Dadurch rechtfertigt es sich, wenn wir die erstere vorzugsweise berücksichtigen.

In der Regel wird ein Körpermolecül nicht nur einer, sondern vieler unter sich unharmonischer Schwingungen fähig seyn, von denen die einen leichter, die anderen schwieriger ansprechen, und demgemäfs auch die gleich oder eine Octave höher gestimmten Wellen mehr oder weniger vollständig absorbiren. Auf welche Weise das Molecül auch in schwingende Bewegung versetzt werden mag, stets werden alle jene Vibrationen zusammen erklingen, welche dem Molecül vermöge der Art der Verkettung seiner Atome eigen sind [1]). Aus der Akustik ist bekannt, dafs es geradezu unmöglich ist z. B. eine Metallplatte blofs mit einem einzigen ihrer Eigentöne zum Tönen zu bringen; wie man sie auch schlagen oder streichen mag, es erwacht stets neben dem beabsichtigten Einzelton eine Anzahl jener unharmonischen Obertöne, welche den Klang für unser Ohr so unangenehm rasselnd machen; nur jene Obertöne kommen nicht zu Stande, welche durch besondere Vorkehrungen am Entstehen verhindert sind. Dafs innerhalb eines Körpermolecüls solche Hindernisse bestehen, sind wir nicht berechtigt anzunehmen. Es scheint vielmehr wahrscheinlich, dafs die Erregung oder Verstärkung einer einzigen der ihm eigenthümlichen einfachen Schwingungen stets auch die Erregung oder Verstärkung seiner übrigen Schwingungen nothwendig im Gefolge hat.

Es dürfte daher gerechtfertigt seyn folgenden Satz auszusprechen:

Wenn ein Molecül durch (directe oder indirecte) Absorption in schwingende Bewegung versetzt wird, so erklingt es nicht blofs in der Schwingungsperiode der absorbirten Welle (resp. deren nächst niederen Octave), sondern sämmtliche ihm eigenthümliche Schwingungsperioden klingen mit.

Durch diese Sätze sind wir nun in den Stand gesetzt,

1) Auch hier liegt die Annahme zu Grunde, dafs die elastische Kraft auch noch von der zweiten Potenz der Elongation abhänge, oder dafs die Amplitude so grofs sey, dafs das Princip der Uebereinanderlagerung zu gelten aufhört.



den mechanischen Hergang bei der Absorption und Fluorescenz des Chlorophylls zu begreifen. Wir nehmen an, dafs ein Chlorophyllmolecül fähig sey mit den Schwingungszahlen der Strahlen zwischen *B* und *C* und deren nächst tieferen Octaven, jedoch nur mit den nächst tieferen Octaven der brechbareren Strahlen zu schwingen. Es absorbirt daher die ersteren durch Einklang und durch die tiefere Octave (direct und indirect), die letzteren nur vermöge der tieferen Octave (indirect). Die directe oder indirecte Absorption irgend eines Strahles ist um so energischer, je leichter das Molecül auf dessen Schwingungsperiode oder deren nächst tiefere Octave anspricht. An denjenigen Stellen des Spectrums, für deren Schwingungszahlen oder nächst tiefere Octaven das Chlorophyllmolecül besonders leicht anklingt, werden demnach im durchgehenden Licht dunkle Absorptionsstreifen auftreten. Die Absorption im Blau und Violett hat hienach ihren Grund darin, dafs das Chlorophyllmolecül Schwingungen zu machen fähig ist von halb so grofser Schwingungszahl als diejenige der blauen und violetten Lichtstrahlen; der Absorptionsstreifen zwischen *B* und *C* dagegen entsteht, weil das Molecül des Blattgrüns nicht nur mit halb so grofser, sondern auch mit gleichgrofser Schwingungszahl wie diese rothen Lichtstrahlen zu schwingen vermag.

Jeder absorbirte Strahl nun steigert nach Mafsgabe seiner Absorptionsfähigkeit die lebendige Kraft *des gesammten dem Molecül eigenthümlichen Schwingungscomplexes*. Das so in lebhaft schwingende Bewegung versetzte Molecül sendet alsdann selbst Strahlen aus, deren Schwingungszahlen theils *halb so grofs* sind, als diejenigen der Strahlen von *B* an bis ans violette Ende des Spectrums, theils *gleich* denen der Strahlen zwischen *B* und *C*. Die ersteren können von uns nicht gesehen werden, weil sie zu den für unser Auge nicht wahrnehmbaren ultrarothen Strahlen gehören, die letzteren dagegen gehören zu den sichtbaren Strahlen, und werden als *rothes Fluorescenzlicht* wahrgenommen. Man begreift auf diese Weise, dafs jeder absorbirte Lichtstrahl,

gleichviel ob er selbst roth, gelb, grün, blau oder violett ist, doch nur die nämliche *rothe* Fluorescenzfarbe erregt; man begreift ferner, dafs im fluorescirenden Spectrum *helle* Fluorescenzstreifen auftreten müssen genau an denselben Stellen, wo im Absorptionsspectrum *dunkle* Streifen sich zeigen, und dafs ein Fluorescenzstreifen um so heller seyn mufs, je dunkler der entsprechende Absorptionsstreifen ist. Man begreift endlich, dafs das äufserste Roth vor *B*, da es ungehindert durchgelassen (nicht absorbirt) wird, auch keine Fluorescenz zu erregen vermag.

Die hier gegebene Erklärung der Fluorescenz des Chlorophylls steht in directem Widerspruch mit dem bisher allgemein angenommenen Stokes'schen *Gesetz*, wonach jeder Fluorescenz erregende Strahl nur solche Strahlen hervorrufen soll, deren Schwingungszahl kleiner oder höchstens gleich grofs ist als die seinige. In der That, unsere Erklärung setzt voraus, dafs z. B. ein absorbirter Strahl in der Nähe von *B* nicht blofs die oben näher bezeichneten langsameren ultrarothen Schwingungen und die mit ihm gleich schnellen errege, sondern auch die rascheren rothen Schwingungen zwischen *B* und *C*, welche als Fluorescenzlicht dem Auge sichtbar werden. Bei einer anderen fluorescirenden Flüssigkeit, der alkoholischen Lösung einer Anilinfarbe *Magdalaroth* (*Rose de Magdala*), habe ich gezeigt [1]), dafs rothe Strahlen auch gelbe und grüngelbe hervorrufen, und damit die Hinfälligkeit des Stokes'schen Gesetzes nachgewiesen. Um auch für das Chlorophyll denselben Nachweis zu liefern, wurde folgender Versuch angestellt.

Auf die untere dickere Kohle der elektrischen Lampe wurde ein reines Lithiumsalz gebracht. Der elektrische Flammenbogen leuchtet alsdann vorzugsweise mit Lithiumlicht; dasselbe besteht aus nur zwei homogenen Strahlengattungen, welche sich im Spectroskop als eine sehr glänzende rothe und weit schwächere orangegelbe Linie darstellen. Das Licht der rothen Linie liegt seiner Schwin-

1) Sitzungsberichte der physikalisch-medicinischen Societät zu Erlangen. Sitzung vom 20. Febr. 1871.

gungszahl nach zwischen *B* und *C*, und gehört demnach zu den Strahlen, welche im Chlorophyll am stärksten absorbirt werden und dessen Fluorescenz am stärksten erregen. Das an sich schon schwächere Licht der orangegelben Linie gehört dagegen in den Theil des Spectrums, dessen Fluorescenz erregende Kraft nur schwach ist. Um das nie zu vermeidende gelbe Licht der Natriumlinie (*D*) und die im Flammenbogen vorhandenen Strahlen höherer Brechbarkeit zu beseitigen, wurde das Licht des Flammenbogens durch ein rothes Glas geschickt, welches nur die rothen und orangefarbenen Strahlen bis vor *D* (also *D* nicht mehr) durchläfst, und dann mittelst einer Linse auf der Glaswand des Gefäfses, welches die Chlorophylllösung enthielt, concentrirt. Durch den offenen Theil des Spectroskopspaltes wurde nun das Fluorescenzlicht betrachtet, während das einfallende Licht, an der Glaswand des Gefäfses zerstreut, durch das Vergleichsprisma hereingelangte. Man sieht so im Gesichtsfeld des Fernrohrs zwei Spectra über einander, oben das Spectrum des erregenden Lichts, unten das Spectrum des Fluorescenzlichtes. Das erstere zeigt auf schwachem continuirlichen Grunde die rothe und die orangegelbe Lithiumlinie. Das Spectrum des Fluorescenzlichtes hatte genau dasselbe Aussehen und dieselbe Ausdehnung, wie bei Tages- oder Kerzenlicht; es erstreckte sich von *B* bis *C zu beiden Seiten der rothen Lithiumlinie.* Wenn wir also zugeben, dafs bei diesem Versuch nur das Licht der rothen Lithiumlinie merklich Fluorescenz erregend wirken konnte, weil einerseits das nicht zu beseitigende continuirliche Roth unvergleichlich schwächer war als jenes, und andrerseits das Licht der orangegelben Lithiumlinie auf das Chlorophyll eine nur sehr schwache Wirkung übt, so ist hiemit bewiesen, dafs das rothe Lithiumlicht nicht nur die weniger brechbaren Strahlen gegen *B* hin, sondern auch die brechbareren Strahlen gegen *C* hin hervorruft.

Alles bisher Gesagte bezieht sich nur auf das in Alkohol oder Aether *gelöste* Chlorophyll. In den Pflanzen aber findet sich das Blattgrün nicht gelöst, sondern in der Form

von *festen* Körnern. Es erhebt sich daher die Frage, wie sich das feste Chlorophyll dem Lichte gegenüber verhält.

Durch eine dicke Lage von grünen Blättern, welche gerade noch durchscheinend ist, geht nur das äufserste Roth vor der Linie *B* durch. Das feste Chlorophyll ist also, ebenso wie das gelöste, bei hinreichend dicker Schicht fähig, sämmtliche Strahlen des Spectrums von *B* an bis an das violette Ende zu absorbiren.

Die Absorptionserscheinung eines einzelnen grün durchscheinenden Blattes hat mit derjenigen der Chlorophylllösung zwar grofse Aehnlichkeit, stimmt jedoch nicht völlig damit überein.

Durch ein grofses schön dunkelgrünes Blatt von *Phrynium setosum* (Blätter anderer Pflanzen ergaben dasselbe Resultat) wurden die Sonnenstrahlen gesendet und das durchgehende Licht spectroskopisch analysirt. Der schwarze Streifen im Roth beginnt schon merklich vor *B* und erstreckt sich bis hinter *C*; im brechbareren Theile des Spectrums beginnt die Verdunkelung schon bald hinter *E*, das verdunkelte Grün, Blau und Violett bleibt aber noch sichtbar bis jenseits der Mitte von *F* und *G*, von hier an herrscht völliges Dunkel. Das Roth, Orange, Gelb und Grün zwischen *C* und *E* geht mit ziemlicher Lichtstärke durch, am hellsten erscheint das Gelb. *Die Absorptionsstreifen II, III, IV, welche die Lösung zeigt, sind nicht vorhanden.* Wir haben also beim festen Chlorophyll kräftige Absorption nur im Roth zwischen *B* und *C* und im Violett.

Das feste Chlorophyll fluorescirt nicht, sey es, dafs man das aus alkoholischer Lösung niedergeschlagene, oder das in den Blättern enthaltene untersucht. Es scheint hienach, dafs das feste Blattgrün auch die rothen Strahlen *B* und *C* nur indirect absorbirt, und dasselbe erst durch Auflösung, d. h. durch Vertheilung seiner Molecüle zwischen den Molecülen einer Flüssigkeit, die Fähigkeit erlangt, mit den Schwingungszahlen jener rothen Strahlen zu vibriren.

Wenden wir uns nun zu der Frage, welche Strahlengattung für die Assimilation (Sauerstoffabscheidung) die

wirksamste ist, so leuchtet vor Allem ein, *dafs nur ein absorbirter Strahl chemisch wirken kann.* Die chemische Arbeit in der Pflanzenzelle wird verrichtet durch die lebendige Kraft, welche der Strahl bei der Absorption an die Zelle abgiebt. Die wirksamsten Strahlen werden wir daher unter denjenigen suchen müssen, welche am leichtesten und vollständigsten absorbirt werden.

Auf die Absorptionsfähigkeit eines Strahles kommt es aber nicht allein an, um seine Wirksamkeit zu beurtheilen, sondern auch auf die Gröfse der lebendigen Kraft, welche er der Pflanze zuführt, d. h. auf seine »*mechanische Intensität*«.

Ein Strahl, der nicht absorbirt wird (wie z. B. das äufserste Roth) wird gar nicht wirken, wie grofs auch seine mechanische Intensität seyn mag. Ein Strahl, der vollständig absorbirt wird, bringt nur eine schwache Wirkung hervor, wenn seine mechanische Intensität gering ist.

Es fragt sich nun, ob wir Mittel besitzen, um die mechanische Intensität der Sonnenstrahlen, d. i. die lebendige Kraft der Aetherschwingungen, zu beurtheilen oder zu messen.

Die *Lichtstärke*, wie wir sie mit unserem Auge sehen, die »physiologische Intensität«, hat für die Beurtheilung der mechanischen Intensität der verschiedenen Strahlengattungen gar keinen Werth. Dafs unsere Netzhaut die ultrarothen Strahlen nicht wahrnimmt, dagegen für Strahlen von gewisser Schwingungsdauer (die gelben) höchst empfindlich ist, ja dafs wir überhaupt von einem Theil der Sonnenstrahlen einen Eindruck empfangen, den wir Licht nennen, kann für die Pflanze gleichgültig seyn; für sie giebt es nur Strahlung, Wellenbewegung des Aethers, kein Licht. Die Lichtstärkecurve des Sonnenspectrums drückt nur die subjective Beziehung der Strahlung zu unserem Auge aus, mit objectiven Vorgängen aufser uns darf sie nicht in Beziehung gebracht werden.

Aehnliches gilt von der bisher sogenannten »chemischen Intensität«, wie sie durch die Wirkung der Strahlen auf Silbersalze oder Chlorknallgas bestimmt wird. Chemisch

kann jeder Strahl wirken, der absorbirt wird; verschiedene Körper absorbiren verschiedene Strahlen, in dem einen bringt das Roth, in einem anderen das Violett chemische Wirkung hervor. Dafs das Violett und Ultraviolett von den empfindlichen Silbersalzen und dem Chlorknallgas absorbirt und zu chemischer Arbeit verwendet werden, berechtigt nicht, diese vorzugsweise als »chemische Strahlen« zu bezeichnen. Die Curve der sogenannten »chemischen Intensität« des Sonnenspectrums drückt nur die Beziehung der verschiedenen Strahlen zu jenen Reagentien aus, für das Verhalten der Pflanze zu den Strahlen ist sie ohne Belang.

Die mechanische Intensität kann aber bestimmt werden mit Hülfe eines Körpers, *welcher alle Strahlengattungen gleich vollständig absorbirt*, indem er die lebendige Kraft ihrer Schwingungen in Wärme umsetzt. Ein solcher Körper ist der *Kienrufs*. Führt man die mit Rufs geschwärzten Löthstellen einer »linearen« Thermosäule dem Spectrum entlang, so giebt der Ausschlag des Galvanometers die mechanische Intensität d. i. die lebendige Kraft der Schwingungen an, welche an jeder Stelle des Spectrums herrscht. Die Wärmecurve des Spectrums ist demnach zugleich die Curve der lebendigen Kräfte seiner einzelnen Strahlen. *Der Thermomultiplicator ist der eigentliche »Strahlungsmesser« oder »Actinometer«*. Man erhält durch ihn die mechanische Intensität der verschiedenen Strahlen zurückgeführt auf dasselbe Wärmemaafs, und unabhängig von jedem specifischen Absorptionsvermögen.

Bekanntlich befindet sich, in einem mittelst eines Steinsalzprismas entworfenen Spectrum, das Maximum der Wärmewirkung im Ultraroth; von da an senkt sich die Wärmecurve stetig gegen das violette Ende, woselbst die Wärmewirkung nur noch gering ist.

Für die Assimilationsthätigkeit der Pflanze sind die wirksamsten Strahlen diejenigen, welche durch das Chlorophyll am stärksten absorbirt werden und zugleich eine hohe mechanische Intensität (Wärmewirkung) besitzen. Es sind diefs die rothen Strahlen zwischen B und C.

Die blauen und violetten Strahlen können, obgleich sie kräftig absorbirt werden, nur eine unbedeutende Wirkung ausüben, weil ihre mechanische Intensität sehr gering ist.

Die äufsersten rothen Strahlen bringen trotz ihrer sehr grofsen mechanischen Intensität gar keine Wirkung hervor, weil sie nicht absorbirt werden.

Die gelben Strahlen können, trotz ihrer ziemlich grofsen mechanischen Intensität, nur schwach wirken, weil sie nur in geringem Maafse absorbirt werden. Dasselbe gilt von orangefarbenen und grünen Strahlen.

Die mir bekannten Versuche über Assimilationsthätigkeit der Pflanzen in verschiedenfarbigem Lichte bestätigen die obigen Sätze oder sie enthalten wenigstens keinen Widerspruch dagegen. Diese Versuche sind freilich nur schwierig mit einander vergleichbar, weil die mechanische Intensität der angewendeten Strahlen aufser Acht gelassen wurde. In Zukunft wird der Thermomultiplicator zu den nothwendigen Apparaten eines pflanzenphysiologischen Laboratoriums gehören müssen, um damit die lebendige Kraft der benutzten Lichtsorten an den verschiedenen Stellen ihres Spectrums zu bestimmen und unter sich zu vergleichen.

Ich will mich hier nur auf die neuesten, in dem botanischen Institut des Hrn. Prof. Sachs in Würzburg ausgeführten Assimilationsversuche [1]) beziehen. Es wurde jedesmal ein grünes Blatt in den ausgebauchten Theil eines calibrirten durch Quecksilber abgesperrten Glasrohres gebracht, eine bekannte Menge Kohlensäure hinzugefügt, und der Apparat dann unter einer doppelwandigen mit einer gefärbten Flüssigkeit gefüllten Glasglocke den Sonnenstrahlen ausgesetzt. Die nach der Exposition zurückgebliebene Kohlensäuremenge wurde durch Absorption mittelst Kalilauge bestimmt und die zersetzte Menge dieses Gases als Differenz gefunden.

1) Arbeiten des botanischen Instituts in Würzburg, herausgegeben von Prof. Dr. Julius Sachs. Heft I. Dr. W. Pfeffer: die Wirkung farbigen Lichts auf die Zersetzung der Kohlensäure in Pflanzen. Leipzig, Engelmann, 1871.



Es ergaben sich folgende Resultate:

Absorbirende Flüssigkeiten	Procentische Mittelwerthe für zersetzte Kohlensäure
Wasser	100
Chromsaures Kali	88,6
Kupferoxyd-Ammoniak	7,6
Orsellin	53,0
Anilinviolett	38,9
Anilinroth	32,1
Chlorophyll	15,9.

Die Lösung des chromsauren Kali absorbirt die brechbarere Hälfte des Spectrums, läfst dagegen die weniger brechbare Hälfte vollkommen durch. Da sich in dieser die wirksamsten rothen Strahlen (zwischen *B* und *C*) befinden, mufs die Wirkung des durchgegangenen Lichtes eine bedeutende seyn.

Das Kupferoxyd-Ammoniak dagegen läfst nur die brechbarere Hälfte des Spectrums, das Blau und Violett, durch und verschluckt die weniger brechbaren Strahlen. Die Wirkung kann aus oben bereits angegebenen Gründen nur eine geringfügige seyn.

Von den übrigen Flüssigkeiten geben diejenigen, welche das wirksame Roth durchlassen (Orsellin, Anilinviolett, Anilinroth) einen guten Erfolg. Es ist für mich nicht zweifelhaft, dafs z. B. das Anilinroth eben so lebhaft wirken würde als das chromsaure Kali, wenn dafür gesorgt würde, dafs die mechanische Intensität der durchgegangenen Strahlen für beide Lösungen gleich wäre. Dazu müfste aber das chromsaure Kali in bedeutend dickerer Schicht angewendet werden als das Anilinroth.

Die Chlorophylllösung, welche gerade die wirksamsten rothen Strahlen zwischen *B* und *C* nicht durchläfst, wirkt schlecht. Der geringe Effect, den sie hervorbringt, rührt her von den Strahlen zwischen *C* und *F*, welche von dem Pflanzenblatt zwar nur schwach absorbirt werden, dafür aber eine ziemlich hohe mechanische Intensität besitzen.

In der citirten Abhandlung wird aus diesen Versuchen

der Schlufs gezogen, dafs die gelben Strahlen, welche unserem Auge als die hellsten erscheinen, auch die Assimilationsthätigkeit am kräftigsten anregen. *Dieser Schlufs ist unrichtig.* Denn wäre dem so, dann müfste die Chlorophylllösung, *welche die gelben Strahlen sehr gut durchläfst*, kräftiger wirken, als Orsellin, Anilinviolett und Anilinroth, *welche das Gelb nicht durchlassen.*

Damit, dafs hier die rothen Strahlen zwischen *B* und *C* als diejenigen bezeichnet werden, welche die Sauerstoffabscheidung vorzugsweise bewirken, soll keineswegs gesagt seyn, dafs eine Pflanze, von ihnen allein bestrahlt, vollkommen gedeihen könne. Es giebt aufser dem Assimilationsprocefs noch andere Vorgänge in der Pflanze, welche sich nur unter der Einwirkung des Lichtes vollziehen, aber durch andere Strahlengattungen angeregt werden. Das Protoplasma z. B. absorbirt vorzugsweise die violetten Strahlen und scheint durch diese zu seinen Bewegungen veranlafst zu werden.

Zum Schlusse sey noch eine die Fluorescenz des Chlorophylls betreffende Bemerkung gestattet. Es ist die Ansicht geäufsert worden, dafs diese Eigenschaft des Blattgrüns dazu bestimmt sey, die schwach wirkenden brechbareren Strahlen in wirksame weniger brechbare umzuwandeln, und jene dadurch für die Pflanze »verdaulich« zu machen. Nun haben wir aber gesehen, dafs das Stokes'sche Gesetz irrig ist, wonach die Fluorescenz ein Vorgang seyn soll, »bei welchem stets brechbarere Strahlen in weniger brechbare umgewandelt werden«. Die Fluorescenz ist vielmehr ein Vorgang, welcher die Absorption begleitet, und bei dem Chlorophyll darin besteht, dafs die Molecüle in der Farbe derjenigen Strahlen selbstleuchten, welche sie direct zu absorbiren vermögen.

Wie wir gesehen, sind die Strahlen zwischen *B* und *C*, welche am kräftigsten absorbirt werden, auch diejenigen, welche weitaus am stärksten Fluorescenz erregen. Es würden also nach jener Ansicht gerade diejenigen Strahlen am stärksten »verdaulich gemacht«, welche einer Verdaulichmachung

gar nicht erst bedürfen. Mit der Bemerkung übrigens, dafs das feste Chlorophyll in der Pflanze gar nicht fluorescirt, fällt jene Anschauung, welche sich durch ihren teleologischen Beigeschmack ohnediefs wenig empfiehlt, von selbst in sich zusammen.

IV. *Ueber die Einwirkung des Lichtes auf das Chlorophyll; von E. Gerland in Leiden.*

Nachdem man einmal die Bedeutung der Chlorophyll haltenden Zelle für den Lebensprocefs der Pflanze erkannt hatte, nachdem beobachtet war, dafs die Bildung der Chlorophyllkörper, Protoplasmatheilchen, die sich von der Gesammtmasse des Protoplasmas trennen und grün färben, zur Stärkebildung nöthig sey, diese wieder zum Verlauf des Lebensprocesses der Pflanzen, so war es natürlich, dafs man dem so gebildeten Farbstoff, den ich im Gegensatz zu den aufser dem Protoplasma und meist Stärke enthaltenden Chlorophyllkörpern der Zelle im Folgenden immer unter Chlorophyll verstehen werde [1]), besondere Aufmerksamkeit zuwendete. Ist das Leben jeder Pflanze, das der organischen Körper überhaupt an das Protoplasma geknüpft, so zeigte die Verbreitung des Chlorophylls in fast allen Pflanzen, einige wenige, namentlich Schmarotzer ausgenommen, und die wichtige Rolle, die es beim Assimilationsprocefs der Pflanze spielt, so zwar, dafs die mit Kohlensäurezersetzung und Sauerstoffabgabe verbundene Ablagerung von Stärke in den Chlorophyllkörpern ohne Anwesenheit des Farbstoffes nicht vor sich geht, die Möglichkeit der gesunden Entwicklung der Pflanze und sein Daseyn mit derselben verknüpft. Seine Bildung und Thätigkeit ist aber nur unter Einwirkung des Lichtes möglich; diese deckte den

1) Sachs, Lehrbuch der Botanik, 2. Aufl. 1870, S. 45.

Grund auf, warum die meisten Pflanzen im Dunkeln verkümmern müssen und man hat Seitens der Botaniker viel Mühe aufgewendet, um die näheren Bedingungen der Einwirkung des Lichtes zu ermitteln. Den Pflanzen entnommen, zeigte das Chlorophyll in seiner verwickelten Lichtabsorption und fast monochromatischen rothen Fluorescenz so sonderbare optische Eigenschaften, dafs es auch längst die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich gezogen hat. So genau man indessen diese seine Eigenschaften untersuchte, so hat man bisher in auffallend geringem Maafse die Veränderungen, die es im Lichte erleidet, obwohl dieselben meist sehr in die Augen fallen, berücksichtigt. Es erschien aber bei der Wichtigkeit, die diesem einem Verhalten für das Pflanzenleben immerhin zuzusprechen seyn wird, von einigem Interesse, hierüber einige Versuche anzustellen, deren Resultate im Folgenden dargelegt werden sollen.

I.

Dafs eine Chlorophylllösung dem Lichte ausgesetzt ihre prachtvoll grüne Farbe ändert, rascher im Sonnenlicht, langsamer in viel weniger intensivem Tageslichte, ist seit langer Zeit bekannt. Diese Thatsache liefs Hrn. Stokes gelegentlich seiner berühmten Arbeit über die Fluorescenz nach einem Mittel suchen, um verändertes Chlorophyll in einem fixirten eine genaue Untersuchung zulassenden Zustande zu erhalten, und er glaubte einen solchen gefunden zu haben durch die zufällige Beobachtung, dafs aus alkoholischer Lösung niedergeschlagenes und in Aether wiederum aufgelöstes Chlorophyll eine weitere Veränderung im Tageslichte nicht erlitt [1]. Die so erhaltene Lösung ist mehr bräunlich grün, zeigt den dunklen Streifen III [2]) nach der brechbaren Seite des Spectrums hin verschoben und seine

1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. IV, S. 128.

2) Hagenbach, Pogg. Ann. Bd. CXLI, S. 266, siehe auch Gerland und Rauwenhoff, Pogg. Ann. CXLIII, S. 231.

Dunkelheit geschwächt, und einen weitern hellen Streifen im Blau zwischen den Fraunhofer'schen Linien *b* und *F*, so, dafs also im Absorptionsspectrum dieses veränderten Chlorophylls zwischen den Linien *a* und *F* fünf, in dem des frischen nur vier dunkle Streifen auftreten, wenn es auch auffiel [1]), dafs auf diese Weise verändertes Chlorophyll dem Sonnenlichte ausgesetzt, sich anders verhält, wie frisches. In physikalischen Arbeiten pflegt man seitdem die von Stokes eingeführte Bezeichnung des *modificirten* Chlorophylls beizubehalten, in botanischen dagegen von *verfärbtem* zu reden. Die Identität beider scheint man vorauszusetzen.

Um zu untersuchen, in wie weit dieselbe besteht, wurden verschiedene Chlorophylllösungen, nachdem ihr Absorptionsspectrum in der Weise, wie gelegentlich der Mittheilung der von Hrn. Rauwenhoff und mir über diesen Gegenstand unternommenen früheren Arbeit auseinandergesetzt ist, in Coordinatenpapier eingezeichnet war, der Insolation ausgesetzt und das Absorptionsspectrum in längeren oder kürzeren Zwischenräumen wieder ebenso untersucht. Das hierzu angewandte Spectroskop war das Desaga'sche der hiesigen höheren Bürgerschule, dessen Gebrauch mir die Freundlichkeit des Hrn. Dr. de Loos ermöglichte. Die Lösung verblieb während der ganzen Zeit in demselben gut verkorkten Reagenzröhrchen. Da mithin keine beachtenswerthe Verdampfung eintreten konnte, erhielt man direct vergleichbare Resultate. Die Untersuchung erstreckte sich auf frisch bereitetes Chlorophyll in alkoholischer und ätherischer Auflösung und im festen Zustande, auf solches, welches eine Zeit lang in wenig intensivem Tageslichte gestanden hatte, auf modificirtes, das nach dem Vorgange des Hrn. Stokes bereitet war, auf das Phylloxanthin des Hrn. Frémy [2]), durch Einwirkung von Salzsäure auf ätherische Chlorophylllösung hergestellt und auf

1) Askenasy, Botanische Zeitung, Bd. XXV, S. 228.
2) *Comptes rendus* 1860. — *Annales des sc. nat. Botanique* 1860.

den nach der Methode des Hrn. Filhol[1]) bereiteten grünen Stoff.

1. *Alkoholische Auflösung des frischen Chlorophylls.* Dieselbe war bereitet durch Auskochen der Blätter von *Urtica dioica* in Wasser und darauf folgendes Behandeln mit Alkohol. Die erhaltene Lösung war prachtvoll grün; sie zeigte den Streifen III des Absorptionsspectrums des frischen Chlorophylls sehr deutlich und intensiver wie Streifen IV, der sehr matt war. In kräftigem Sonnenlichte verfärbten sich auch dickere Schichten rasch. Bereits nach 5 Minuten wurde eine Farbenänderung sichtbar. Nach 10 Minuten war die Lösung olivenfarbig, nach $\frac{1}{4}$ Stunde braun, nach etwa einer Stunde hellgelb geworden und zeigte nun keine Spur mehr von Fluorescenz. Während dieses Vorganges wurden die dunkeln Streifen undeutlicher, heller und schmaler und verschwanden in der Reihenfolge ihrer Intensität, Streifen I also zuletzt. War auch dieser verschwunden, so wurde sie in dünneren Schichten nach 8 tägiger Insolation fast farblos, in dickern blieb sie bräunlich gelb. Die Länge ihres Absorptionsspectrums stimmte dann genau mit dem einer gleich dicken und gleich intensiv gefärbten Schicht des nach der Methode des Hrn. Filhol erhaltenen gelben Stoffes überein. Dasselbe Verhalten zeigte eine dem Lichte des hellen oder nicht allzu dick bewölkten Himmels ausgesetzte Lösung, nur dafs alles langsamer vor sich ging. Ich werde die so erhaltene Lösung hergebrachtermafsen *verfärbt* nennen, unter *modificirter* die von Hrn. Stokes so genannte durch den fünften Streifen im Spectrum charakterisirte verstehen. Die eben verfärbte Lösung reagirte neutral, eine mehrere Wochen lang der Insolation ausgesetzte schwach sauer. Eine durch Ausziehen von mehrfach in kaltem Wasser ausgeprefsten Blättern von *Urtica dioica* mit kaltem Alkohol erhaltene Lösung war dunkler grün gefärbt. Sie verfärbte wie die andere, wurde aber anfangs viel dunkler braun und blieb auch bräunlicher. Ebenso verhielt sich eine aus einmal ausge-

1) *Annales de chimie et de physique.* 4e *Série. Tome XIV.*

kochten Blättern von *Sambucus nigra* mit kochendem Alkohol erhaltene Lösung, die von vornherein mehr olivengrün aussah, aber das Spectrum des frischen Chlorophylls zeigte.

2. *Halbmodificirte alkoholische Chlorophylllösung.* Eine im December 1870 aus den Blättern von *Brassica oleracea* dargestellte Chlorophylllösung, die seitdem im wenig intensiven Tageslichte gestanden hatte (etwa seit Anfang Februar im Hintergrunde eines mit Glasthüren verschlossenen Schrankes) zeigte ein zwischen dem des frischen und modificirten Chlorophylls stehendes Absorptionsspectrum. Streifen III war sehr schwach, und zeigte die Lage desjenigen des modificirten Chlorophylls. Doch war Streifen V, da der blaue Streifen des modificirten Chlorophylls zwischen *b* und *F* sichtbar wurde, kaum angedeutet. Die Färbung der Lösung war bräunlich grün. Solches Chlorophyll wird *halbmodificirtes* zu nennen seyn. Der Insolation ausgesetzt verfärbte sich auch diese Lösung, obgleich viel langsamer wie frisch bereitete. Nach mehreren Stunden war Streifen III nicht mehr sichtbar, dagegen war der helle Streifen, im Blau deutlicher geworden. Nachdem die Lösung 8 Stunden im Scheine der vom wolkenlosen Himmel strahlenden Sonne und 14 Stunden in dem der von vorüberziehenden Wolken zwischendurch verdeckten Sonne, sowie mehrere Tage im vollen Tageslicht gestanden hatte, war die Farbe heller, wie früher, Braun, mit einem Stich ins Grüne. Das Spectrum zeigte noch alle dunkeln Streifen, aber in viel geringerer Intensität, wie sonst; auch war ein Ende nach dem Violett zu verschoben. Nach weiterer 8stündiger ununterbrochener, 6stündiger durch vorüberziehende Wolken zwischendurch unterbrochener Bestrahlung durch die Sonne war, nachdem die Lösung aufserdem noch mehrere Tage lang dem vom hellen oder bewölkten Himmel ausgehenden Lichte ausgesetzt gewesen war, noch eine Spur von Streifen I sichtbar, die Farbe der Lösung war die des verfärbten Chlorophylls mit einem Stich ins Grünliche. Nach nochmaliger 16stündiger kräftiger Insolation zeigten nur

noch dickere Schichten eine Spur von Streifen I, doch war die Lösung, wenn auch in geringem Maafse grünlicher, als eine verfärbte frische. Weitere Bestrahlung liefs auch Streifen I verschwinden, es blieb nur noch die Absorption des violetten Endes des Spectrums bestehen. Ebenso verhielt sich eine 1865 von Hrn. Rauwenhoff bereitete alkoholische Chlorophylllösung, die derselbe mir freundlichst zur Verfügung stellte (nicht die von uns gemeinschaftlich untersuchte), und welche im Dunkeln aufbewahrt, sich noch nicht vollständig modificirt hatte. Eine solche halbmodificirte Lösung scheint die gewesen zu seyn, deren Spectrum Hr. Thudichum [1]) abbildet.

3. *Vollständig modificirtes Chlorophyll.* Von der ätherischen Auflösung des frischen Chlorophylls soll gleich die Rede seyn, eine ätherische Auflösung des modificirten Chlorophylls verfärbte sich äufserst langsam; nach 42stündiger Insolation war sie soviel heller geworden, dafs nunmehr eine Schicht von 15^{mm} Dicke etwa so dunkel war, wie eine ebensolche der ursprünglichen Lösung von 2^{mm},5 Dicke. Auch in ihr blieben alle Streifen sichtbar, der erste ziemlich dunkel. Nachdem sie 40 Tage an einem Fenster hängend dem vollen Lichte ausgesetzt gewesen war, darunter an 61 Tagen 9 Stunden lang dem ungetrübten Sonnenlichte, an 9 Tagen ebensolange dem zwischendurch von vorüberziehenden Wolken verdunkelten, an den übrigen Tagen dem Lichte des bewölkten Himmels, zeigte sie immer noch Spuren von Streifen I und deutliche Fluorescenz. Zuletzt wurde sie fast wasserhell mit einem Stich ins Grünliche, indem die Fluorescenz und Absorption gänzlich verschwanden. Eine alkoholische Auflösung des modificirten Chlorophylls verhielt sich ebenso, nur dafs der beschriebene Vorgang rascher erfolgte. Man kann ihm demnach kein Verfärben, man mufs ihn ein Verblassen nennen. Damit dasselbe aber, wie angegeben, eintrat, mufste in der der Insolation ausgesetzten Lösung der blaue Streifen zwi-

1) *Tenth Report of the medical officer of the privy council* 1867, *p.* 327.

schen *b* und *F* sehr hell seyn. Das ist er nicht in gleichem Maafse bei allen modificirten Lösungen und man mufs mithin Grade der Modification bis zur halben, unter 2. charakterisirten unterscheiden. Je weniger vollständig dieselbe war, desto mehr trat mit dem Verblassen ein Verfärben ein, doch blieb auch dabei immer eine grünlichere Farbe, als beim Verfärben frischen Chlorophylls.

4. *Aetherische Auflösung des frischen Chlorophylls.* Auch diese war aus Blättern von *Urtica dioica* erhalten, die in Wasser gekocht, dann ausgeprefst, endlich mit kaltem Aether behandelt waren. Ihr Spectrum zeigte zwar dieselben Streifen, wie das der alkoholischen Lösung; doch waren sie, Streifen I ausgenommen, dunkler, namentlich Streifen III und IV. Streifen I und II waren durch ein helleres rothes Band getrennt, wie in dieser. Durch alle diese kleinen Unterschiede ist das Absorptionsspectrum der ätherischen Lösung charakteristischer, als das der alkoholischen, mithin diesem für demonstrative Zwecke vorzuziehen. Der Insolation ausgesetzt verfärbte sich die ätherische Auflösung viel langsamer, wie die alkoholische. Nach $1\frac{1}{2}$stündiger kräftiger Bestrahlung zeigte sich erst eine geringe Aenderung der Farbe und zwar wurde sie etwas dunkler. Ihr Spectrum zeigte nun mit genügender Deutlichkeit, wenn auch nicht so ausgeprägt, wie das des vollständig modificirten Chlorophylls den hellen Streifen des letztern, aber der dunkle Streifen III war nicht verschoben. Er war indessen viel breiter wie im Absorptionsspectrum des frischen Chlorophylls geworden, so dafs er die Stelle desjenigen im frischen und modificirten Chlorophyll zugleich einnahm. Weitere Insolation liefs die Farbenänderung rascher eintreten, ihre Farbe wurde immer mehr braun, Streifen III an der Stelle desjenigen des frischen Chlorophylls rascher heller, als an der des modificirten; nach einiger Zeit war er hier verschwunden, das Spectrum in das des nicht vollständig modificirten Chlorophylls übergegangen. Wie bei diesem trat nun die Verfärbung ein, doch blieb die Lösung bräunlicher, zeigte auch die Spuren der Streifen und

deutlichen Dichroismus viel länger. Es folgt hieraus, daſs streng genommen beim Uebergang von frischem in modificirtes Chlorophyll nicht die Rede seyn kann von einer Verschiebung des Streifens III. Der eine Streifen verschwindet vielmehr, während ein neuer auftritt.

5. *Festes Chlorophyll* aus alkoholischer oder ätherischer Lösung auf Papier niedergeschlagen, verblaſst sehr rasch und vollständig im Sonnenlicht, langsamer im Tageslichte. Als nach Entfernung der Oberhaut etwas von der Blattsubstanz eines Blattes von *Sambucus nigra* unter das Mikroskop gelegt, dann während so viel wie möglich dafür gesorgt wurde, daſs es feucht blieb, dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde, wurden die Chlorophyllkörnchen farblos, an den dünnern Stellen am Rande des Präparats zuerst.

6. *Aetherische Auflösung des Phylloxanthin des Hrn. Frémy.* Der Insolation ausgesetzt verhielt sich dasselbe wie vollständig modificirtes Chlorophyll. »Da aber frisches Chlorophyll in ätherischer Lösung mit Salzsäure behandelt, sich in Phyllocyanin und Phylloxanthin zerlegte, von denen das erste trotz seiner gelben Farbe das Spectrum des frischen Chlorophyll zeigte, sich auch bezüglich der Verfärbung als solches verhielt, so muſs die in unserer früheren Arbeit [1]) angenommene Ansicht, daſs es modificirtes Chlorophyll sey, dahin erweitert werden, daſs es eben nicht verändertes Chlorophyll ist, modificirtes, wenn die Salzsäure auf modificirtes, frisches, wenn sie auf frisches Chlorophyll einwirkte.

7. *Alkoholische Lösung des nach Hrn. Filhol's Vorgang dargestellten grünen Stoffes.* Dieselbe wurde bei genügend langer Insolation vollständig entfärbt, indem sie, wie modificirtes Chlorophyll, langsam verblaſste, so daſs sie schlieſslich keine Spur von Absorption und Fluorescenz mehr zeigte und ganz wasserhell aussah. Verdampft lieſs sie einen farblosen wachsartigen Stoff zurück, der mit Schwefelsäure, nicht aber mit Salzsäure und Salpetersäure aufbrauste. Die aus trockenen und frischen Blättern dar-

1) *l. c. p.* 108.

gestellten Präparate verhielten sich in dieser Beziehu
gleich.

Wie das Chlorophyll beim Ergrünen beblätterter P
aus einem gelben Farbstoff entsteht, so geht es auc
Verfärben in einen solchen wieder über. Nach de
suchen des Hrn. Filhol ist es wahrscheinlich, dafs i
ein solcher immer vorhanden ist, auf welchen Umstan
die Beobachtung des Hrn. Müller [1]) deutet. Da
gelbe Stoff bei der Modification des Chlorophylls e
würde, und dann das Spectrum des modificirten C
phylls dem des reinen gleich zu setzen wäre, scheint
wegen der ungleich langsameren Verfärbung des modi
Chlorophylls im Vergleich zu der des frischen nich
nommen werden zu können. Dagegen möchte viellei
nach Aufsaugung der Stärke und des Protoplasma
die Pflanze beim herbstlichen Gelbwerden der Blät
bende gelbe Rückstand der Chlorophyllkörper v
Chlorophyll seyn.

II.

Bei der bisher mangelnden Unterscheidung
verfärbtem und modificirtem Chlorophyll kann
Wunder nehmen, wenn die wenigen Ansichten, d
über die bei Verfärbung und Verblassung des Ch
vor sich gehenden chemischen Processe einander
widersprechen. Hr. Jodin [2]) fand, dafs alkohol
lösung von Chlorophyll sich in wenig Tagen
sorption von Sauerstoff im Sonnenlichte verfärbt
niger als einem Monat absorbirte die sich verfä
sung 0,72 Gewichtstheile Sauerstoff in Einheiten
enthaltenen Chlorophylls, während zugleich etw
säure abgeschieden wurde. Aus den wenigen v
getheilten Daten über die Art, wie er seine
stellte, läfst sich jedoch keine Ansicht über et

1) Pringsheim's Jahrb. VII.
2) Comptes rendus, LIX, p. 859.

gigkeit der Absorption von der Insolation, über Abhängigkeit der Verfärbung von der Absorption gewinnen. Noch weniger geht diefs bezüglich der von Hrn. Timiriaseff[1]) neuerdings aufgestellten gerade entgegengesetzten Behauptung, dafs die Verfärbung des Chlorophylls ein Reductionsprocefs sey; denn genannter Forscher hat bisjetzt, soweit mir bekannt, nur die Resultate seiner Versuche veröffentlicht. Doch schien für die letztere Ansicht die von Hrn. Rauwenhoff und mir gemachte Beobachtung, dafs aus wäfsrigem Alkohol niedergeschlagenes Chlorophyll modificirt war, während die darüber stehende braune Flüssigkeit, deren Spectrum noch einen geringen Gehalt an Chlorophyll verrieth, nach Aldehyd roch, zu sprechen. Ich habe indessen den Versuch seitdem zu öftern Malen mit mehr oder weniger Wasser, mit Chlorophyll aus *Brassica oleracea* und *Urtica dioica*, deren Blätter vorher in Wasser abgekocht waren, oder nicht, wiederholt, ohne jemals dasselbe Resultat wieder erhalten zu können. Der Aldehydgeruch trat nie wieder auf, doch war auch das niedergeschlagene Chlorophyll immer nur halb modificirt, so dafs diefs Mifslingen jene Annahme nicht umstöfst. Da aber nach Hrn. Warington's[2]) Beobachtung eine sehr kleine Menge Alkohol einer gröfseren Quantität destillirten Wassers zugefügt, bei längerem Stehen an der Luft theilweise in Essigsäure übergeht, so ist dem angeführten Versuche keine grofse Beweiskraft zuzusprechen. Aus alle diesem ist demnach über den Antheil, den der Sauerstoff an der Verfärbung des Chlorophylls nimmt, wenig oder nichts zu entnehmen.

Um zu untersuchen, ob er bestehe und bejahenden Falls in welcher Weise, stellte ich folgende Versuche an. Zunächst wurden zwei gleiche Mengen der nämlichen frischen Lösung in Reagenzröhrchen von demselben Durchmesser der Insolation ausgesetzt, während durch das eine Luft,

1) Botan. Zeitung. Bd. 27, S. 885.

2) *Philosophical Magazine*, *Bd.* 26, 1845, *p.* 574. Die dort gelegentlich einer andern Untersuchung gegebene Notiz kam mir erst ganz kürzlich vor Augen.

Sauerstoff oder durch Hinstreichen über Phos
sirte Luft in mäfsig starkem Strome emporsti
andere tauchte ein unten geschlossenes Röhrchen
messer des Gaszuleitungsrohres, so dafs die
durchstrahlten Schicht in beiden Fällen gleich
Verfärbung ging nun in dem Röhrchen, durch we
oder aus chlorsaurem Kali dargestellter Sauerstoff
fangs ein klein wenig rascher vor sich; die an
sie aber sehr bald wieder ein. Ozonisirte Luft
dagegen sowohl in einer der Bestrahlung durch
hellen Himmels ausgesetzten Lösung, als auch in
rischen ein dem regelmäfsigen Verfärben, das gen
der Vergleichslösung vor sich ging, vorangehendes
werden der Lösung. In der letzteren verursacht
reits durchgeprefste atmosphärische Luft. Wä
Verfärbung verhielten sich beide Lösungen gleic
blassen der braun gewordenen Lösung erfolgt
Durchstreichen ozonisirter Luft etwas rascher.

Dafs die Verfärbung anfangs geschwinder in
chen eintrat, welches die Gasblasen durchstriche
so erklären, dafs dadurch die Dicke der d
Schicht etwas geringer wurde, als in dem R
dem kein Gas emporstieg. Das anfängliche D
der Lösung, wenn ozonisirte Luft hindurchging
gegen für eine beginnende Veränderung im Si
dification zu sprechen. In der That zeigte di
pische Untersuchung der dunkler gewordenen
Anzeigen des eben auftretenden hellen Strei
zwischen *b* und *F*; diefs spricht mithin dafür,
dification eine Oxydation sey.

Bei der Verfärbung des Chlorophylls tritt
Oxydation ein. Diefs wurde folgendermafs

Da *weder der* Alkohol, noch der Aether,
ihnen gelöstes Chlorophyll verfärbt, eine V
leidet, so kann das Chlorophyll den zu sei
etwa nöthigen Sauerstoff nicht aus einem d
halten, es mufs ihn aus der Luft aufnehm

dings die Fähigkeit des Alkohols 28 Volumina Sauerstoff aufzulösen eine vermittelnde Rolle spielen könnte. Um zu sehen, ob das verfärbende Chlorophyll Sauerstoff aufnimmt, genügte es also eine frisch ausgekochte alkoholische Lösung mit ozonisirter sehr sauerstoffhaltiger Luft über Quecksilber abzusperren und dann um der langsameren Verfärbung besser folgen zu können, sowie um die Zerstörung des Ozons durch die Sonnenwärme zu verhüten, dem Lichte des Himmels auszusetzen. Sie wurde, während eine geringe Gasabsorption eintrat, im Anfange etwas dunkler, verfärbte sich aber dann ohne die geringste weitere Absorption. Eine Wiederholung des Versuches gab dasselbe Resultat.

Während der Verfärbung selbst findet also keine Gasaufnahme oder -abgabe statt. Sie kann also nur als eine Umsetzung der Stofftheilchen des Chlorophylls aufgefafst werden. Da ihr jedoch eine beginnende Modification voranzugehen scheint, so war zu untersuchen, ob die nothwendige Bedingung für die Verfärbung eine vorhergehende Oxydation ist. Diefs geschah auf folgende Weise. Eine ätherische Lösung wurde in ein Glasröhrchen, welches in eine Spitze ausgezogen war, gebracht, so lange im Sieden gehalten, bis man überzeugt seyn konnte, dafs alle Luft ausgetrieben war und zugeblasen. Mit ihm wurde ein verkorktes Reagenzrohr mit eben so lange im Sieden erhaltener gleicher Lösung, zu welcher durch öfteres Abnehmen des Korkstöpsels die Luft hinzutreten konnte, der Insolation ausgesetzt. Die erstere verfärbte in gewöhnlicher Weise, die letztere gar nicht. Als dann die Spitze des ersteren Röhrchens abgebrochen und die Lösung unter Luftzutritt der Insolation ausgesetzt wurde, verfärbte auch sie in gewöhnlicher Weise. Sodann wurden eine ausgekochte alkoholische Lösung über Quecksilber unter Luftabschlufs und eine eben solche im verkorkten Reagenzrohr gleichzeitig dem Lichte ausgesetzt. Obgleich erstere vom Sonnenlicht, letztere nur vom Lichte des hellen Himmels getroffen wurde, verfärbte erstere gar nicht, letztere in gewöhnlicher Weise. Auch eine über Quecksilber abgesperrte

ätherische Lösung verfärbte nicht. Hieraus folg
Verfärbung nur nach vorhergegangener Oxydati
den kann und es ist hiermit das Mittel gegeben,
oder alkoholische - frische Chlorophylllösung beli
aufzubewahren. Nach einem Monat, während we
die abgesperrten Lösungen viele Tage lang an d
gestanden hatten, wurden sie unter Luftzutritt d
tion ausgesetzt, sie verfärbten nun, wie gewöhnl
durch wird auch sofort das verschiedene Verhalte
koholischen und ätherischen Lösung erklärt. Der
kohol gelöste Sauerstoff kann die Oxydation des
phylls hervorrufen oder, wenn ersterer ausgeko
durch Anziehung aus der Atmosphäre vermitteln,
die Flüchtigkeit des gar keinen Sauerstoff lösende
das Heranziehen des ersteren aus der Atmosphäre
schweren wird. Auch wird wegen der Langsa
Oxydation die der Verfärbung vorangehende M
in ätherischer Lösung leichter beobachtet werde
Ist dann die Oxydation eingetreten, so erfolgt
Lösungen die Verfärbung nahezu gleich rasch.
im Alkohol gelöste Sauerstoff dazu ausreicht, zeig
Lösung, die frisch ausgekocht, nicht verfärbte,
genden Tage etwas davon über Quecksilber
wurde, nachdem sie in einer ziemlich grofsen
Flasche die Nacht hindurch gestanden hatte. Si
nun wie gewöhnlich.

Hiernach wird man sich den Vorgang der
und Modification des Chlorophylls wohl folge
denken müssen. In Luft und Licht ist es zweier
änderung zu bewirken strebenden Kräften aus
chemischen Anziehung des Sauerstoffs auf sein
und der dieselben umzulagern strebenden Lich
gen des Aethers. Doch ist das Zusammenw
nothwendig, um das Chlorophyll chemisch z
In der Dunkelheit sowohl, als bei Ausschluf
stoff verändert es sich nicht. Befindet sich ei
Chlorophylllösung in der Luft, so tritt zue

mit ihr in Verbindung, das Chlorophyll beginnt modificirt zu werden, im genügend intensiven Licht unterbricht dann dieses den Procefs, die Verfärbung geht vor sich. Ist die Intensität des Lichtes nur schwach, so geht die Oxydation ihren Weg fort, das Chlorophyll wird modificirt. Ist dazu, wie bei einer in einem kleinen gut verstöpselten Fläschchen aufbewahrten Lösung nur wenig Sauerstoff vorhanden, so wird die Modification nicht vollständig eintreten, wie diefs wohl bei der 1865 dargestellten Lösung der Fall gewesen seyn mag.

III.

Da beim Verfärben wie beim Verblassen der Chlorophylllösung die Streifen verschwinden, so ist die aus der entgegengesetzten Annahme sich ergebende Vermuthung des Hrn. Pfeffer [1]), dafs die in der Lösung ausgelöschten Strahlen in Wärme umgesetzt werden, unzulässig. Sie werden vielmehr chemische Arbeit verrichten und zwar werden diefs nur die Strahlen thun können, die in merklicher Stärke absorbirt werden. Diese Annahme war noch durch den Versuch zu prüfen.

Im Roth, Gelb, Grün, Blau und Violett eines in gewöhnlicher Weise entworfenen objectiven Spectrums verfärbte in dünnwandigen Glasröhrchen von 6^{mm} lichter Weite enthaltene alkoholische Chlorophylllösung nicht. Zu diesem Procefs ist somit eine viel gröfsere Lichtstärke (mechanische Intensität) der wirkenden Strahlen nöthig, wie zur Schwärzung der Silbersalze. Ebenso wenig gab deshalb der Versuch das Spectrum auf mit Chlorophyll getränktem Papier zu photographiren ein Resultat. Man mufste also zur Herstellung verschiedenfarbigen Lichtes zu farbigen Lösungen seine Zuflucht nehmen; durch Anwendung einer Anzahl solcher, die soviel wie möglich verschiedene Strahlen in genügender Stärke durchliefsen, war eine endgültige Bestimmung der wirksamen Strahlen zu hoffen.

1) Arbeiten des botan. Instit. in Würzburg, herausg. v. Sachs, Heft I, S. 50.

Eine Wiederholung des Versuches des Hrn. Sachs [1]), der beobachtete, daſs eine Chlorophylllösung, dem Licht ausgesetzt, das durch eine andere ebensolche gegangen war, sich erst verfärbte, als dieser Proceſs in der ersten bereits ziemlich weit vorgeschritten war, und eine Untersuchung des Spectrums der vorderen Lösung, sobald die hintere die erste Spur von Verfärbung zeigte, war zuerst vorzunehmen. Dazu war es nur nothwendig, daſs die Sonnenstrahlen dieselbe Schicht unter gleich bleibendem Winkel durchsetzten und das Spectrum des durchgegangenen Lichtes ohne vorhergehende Reflexion untersucht werden konnte.

Hierzu verfuhr ich folgendermaſsen. In den etwas überstehenden federnden Rand eines mit zwei parallelen Spiegelglasplatten in 2,5^{cm} Entfernung als Grundflächen abgeschlossenen cylindrischen Blechgefäſses wurde ein flacher Holzcylinder genau eingepaſst, der in einer hineingearbeiteten Höhlung ein kurzes Glasröhrchen aufnehmen konnte. War der Holzcylinder mit dem Röhrchen in den Blechrand des mit frischer Lösung gefüllten gut verkorkten cylindrischen Gefäſses eingesetzt, so konnte nur Licht zu jenem gelangen, welches durch die in diesem enthaltene Lösung gegangen war. Der verlängerte vom Blechrand nicht bedeckte Theil des Holzcylinders wurde in ein hölzernes Gestell eingesetzt und konnte durch eine ähnliche Einrichtung, wie die am Pyrheliometer des Hrn. Pouillet immer senkrecht gegen die Sonnenstrahlen gehalten werden. Das Spectroskop stand gleichzeitig auf die Sonne gerichtet und das cylindrische Gefäſs konnte in jedem Augenblicke davor aufgestellt werden. Die in demselben enthaltene Lösung war so concentrirt, daſs das durch sie blickende Auge alle Gegenstände wahrnehmen, auch den Anblick der noch stehenden Sonne, obwohl dieselbe sehr blendend und nicht scharf begränzt erschien, ertragen konnte.

Vor ihrer in gewöhnlicher Weise erfolgenden Verfärbung zeigte ihr Absorptionsspectrum Streifen I ziemlich breit und ganz schwarz. Streifen II und III waren zwar

1) Handbuch der Experimentalphysiologie der Pflanzen.

zu erkennen, aber sehr nebelig. Von den brechbareren Strahlen drangen nur sehr wenige blaue durch, so dafs das Spectrum nach dieser Seite nicht ganz bis *F* reichte. Ein Gläschen, welches denselben Durchmesser hatte, wie dasjenige, worin die Beobachtungslösung sich befand, wurde während des Versuchs mit derselben Flüssigkeit gefüllt, im Dunkeln aufbewahrt und in kurzen Zeiträumen der Inhalt beider verglichen. Als der Beginn der Verfärbung der Probelösung durch eine entschieden gelbliche Nüance sich bemerklich machte, wurde das Absorptionsspectrum der im grofsen Gefäfse der Insolation ausgesetzten Flüssigkeit wieder untersucht und aufgezeichnet. Es zeigte in diesem Augenblicke von Streifen II und III keine Spur mehr, Streifen I nebelig werdend und das Blau bis sehr wenig diesseits der Linie *G* (vom rothen Ende des Spectrums aus gesprochen), also stimmte sein Ende etwa mit dem Beginn der auf Jodsilber wirkenden (sogenannten chemischen) Strahlen überein. Von da an ging die Verfärbung mit zunehmender Geschwindigkeit weiter. Da das Licht von der Brechbarkeit der dunkeln Streifen II, III, IV und V und das äufserste Roth die Probelösung getroffen, ohne dafs Verfärbung eintrat, so können es nur die Strahlen von der Brechbarkeit des Streifens I, die von der der Linie *G* und die brechbareren, also die seyn, welche immer am vollständigsten absorbirt werden, die die Verfärbung bewirken, wenn nicht, was kaum zu erwarten, den dunklen Wärmestrahlen diese Fähigkeit mit zukommt.

Ehe ich zu einer Untersuchung der Wirksamkeit der die Verfärbung einleitenden Strahlen im Einzelnen überging, suchte ich durch einen zweiten Versuch die Wirkungslosigkeit der gelben und der rothen Strahlen geringster Brechbarkeit zu controliren. Hierzu war als absorbirende Flüssigkeit, die das Licht zu durchsetzen hatte, bevor sie auf die Probeflüssigkeit fiel, eine sehr concentrirte ätherische Auflösung des modificirten Chlorophylls geeignet. Sie befand sich in einem Becherglase, in das ein Reagenzrohr mit der Beobachtungslösung mittelst eines gut schliefsenden Korks

eingesetzt wurde, so dafs sie nur durch Licht, wel
äufserste Lösung durchsetzt hatte, getroffen werden
Trotz mehrtägiger Bestrahlung der Apparate zeig
keine Spur von Verfärbung der Probelösung. Das
fsere Lösung durchsetzende, von einem Glasspiegel
tirte Sonnenlicht wurde nun spectroskopisch unte
wobei etwa die Dicke der Lösung, die die Lichts
bei mittlerem Stand der Sonne durchlaufen hatten,
wandt wurde; es gingen die rothen und gelben S
auf beiden Seiten des ziemlich breiten und ganz sch
Streifen I, letztere sehr wenig, erstere gar nicht gesc
hindurch und neben diesen sehr wenig grüne. Ein
sivere Beleuchtung hätte mehr grüne Strahlen und
ben weniger geschwächt hindurch gelassen. Die Lic
der letzteren war aber so grofs, dafs in diesem
eine Bestätigung des Ergebnisses des ersten gesehen
kann, dafs die Strahlen zu beiden Seiten von S
die Verfärbung nicht einleiten.

Das Verhalten der ätherischen und alkoholische
in diesen Versuchen spricht nicht dafür, dafs di
Wärmestrahlen an der Verfärbung des Chlorophy
nehmen können. Doch aber schien es wünsc
diefs besonders festzustellen. Dazu wurde eine
sigkeit hinter einer 130^{mm} dicken Schicht destill
sers, auf welche die Sonnenstrahlen etwa unter e
kel von 80° fielen, der Verfärbung im Sonnenl
rend die Sonne dem Meridiane nahe stand, ausge
selbe erfolgte ebenso rasch, wie die einer gleic
directen Sonnenlichte ausgesetzten, der ersten g
Lösung, obgleich die letztere ganz warm gewor
stere kalt geblieben war. Bei der geringen D
des Wassers für dunkle Wärmestrahlen wird
auf ihre Wirkungslosigkeit bezüglich der V
Chlorophylls schliefsen dürfen.

Um nun zu untersuchen, ob sowohl das
Streifens I als auch das blaue und violette
oder nur das eine die Verfärbung bewirken

Proben frischen Chlorophylls hinter mit Kupferoxyd gefärbtem rothen Glas und hinter blauer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak der Insolation ausgesetzt. Das rothe Glas in dreifacher Lage angewendet, liefs nur rothes Licht durch von der Brechbarkeit der Linie *a* bis derjenigen der Mitte zwischen *C* und *D*, also vor Allem das von der Brechbarkeit des Streifens I, die Lösung von Kupferoxydammoniak in der angewandten Dicke und Concentration nur Licht von der Brechbarkeit der Strahlen zwischen *F* und $G\frac{3}{4}H$. Hinter beiden wurde das Chlorophyll in gleicher Weise, wenn auch wegen der geringen Lichtstärke des durchgelassenen Lichtes nur langsam verfärbt. Dasselbe Ergebnifs hatte der Versuch, als das Licht durch rothes, grünes und blaues Glas, jedes in dreifacher Lage auf mit Chlorophyll gefärbtes Papier fiel. Durch alle drei konnten alle Gegenstände etwa gleich gut wahrgenommen werden; das rothe Glas liefs die Strahlen, wie angegeben, das grüne nur grünes und etwas gelbes und blaues Licht durch, das blaue nur blaues und violettes, und das äufserste jenseits Streifen I liegende Roth. Hinter dem ersten und dritten war das Papier nach einiger Zeit gänzlich verfärbt, hinter dem zweiten gar nicht.

Die objective Lichtstärke der die Probelösung in diesen Versuchen erreichenden Strahlen zu bestimmen, daran konnte bei der nöthigen langen Dauer der Insolation nicht gedacht werden. Doch erschien diefs auch nicht nothwendig. Dafs violettes Licht und rothes von der Brechbarkeit des Streifens I in genügender Stärke die Verfärbung hervorruft, folgt aus dem vorgeführten mit voller Sicherheit, aus dem ersten der unter III vorgeführten Versuche aber auch, dafs diefs die dazwischen liegenden Lichtarten nicht können. Denn da bei der Verfärbung Streifen I schmaler wurde, das Absorptionsspectrum nach der violetten Seite immer länger, so mufsten die Strahlen zu beiden Seiten des Streifens I gröfsere Lichtstärke besitzen, als die an seiner Stelle, als die Verfärbung eintrat, ebenso die weniger brechbaren Strahlen die den bei der Verfärbung der Probelösung gerade sicht-

bar werdenden benachbart liegen. Da nun di
eine gewisse Intensität erlangt haben mufsten, u
zu können, so mufs man nur annehmen, dafs d
der wirksamen Strahlen nach dem benachbarten l
ten Theil des Spectrums verschoben werden mufs,
man sie nimmt, wie sie die Gränze von Hell un
im Augenblick der Verfärbung ergiebt. Man wi
mit aller Evidenz den von Hrn. Schultz-Sellack
dings für die Haloidverbindungen des Silbers ausg
nen Satz auf das Chlorophyll ausdehnen dürfen,
dafs das Chlorophyll durch alle Strahlen verfä
welche es in Schichten von der Dicke von einigen
tern absorbirt. Es wird diefs einen Grund meh
gegen den Gebrauch die auf das Jodsilber wirken
len chemische *par excellence* zu nennen.

IV.

Es ist schliefslich noch zu untersuchen, ob
oder wahrscheinlich ist, dafs der Vorgang der
des Chlorophylls mit dem der Assimilation
übereinkommt. Die Untersuchung des Absorptio
der Blätter wird diese Frage ihrer Lösung n
können.

Von der Ansicht, dafs festes Chlorophyll
das der Blätter aufser Streifen I keinen Absor
zeigt, ausgehend, haben neuerdings die Hrn. H
und Lommel[3]) die Fluorescenz des festen
in Abrede gestellt. Dafs indessen das Absorp
des festen Chlorophylls, was Zahl und Ordnu
fen betrifft, mit dem des gelösten übereinkom
Beobachtungen des Hrn. Schönn, sowie Ga
Rauwenhoff und mir wohl dargethan. im Spec
hat nun Hr. Müller[4]) in Freiburg

1) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 187
2) Pogg. Ann. Bd. CXLI S. 271.
3) Zoller, ökonomische Fortschritte Bd. V S. 74.
4) Pogg. Ann. Bd. CXLII, S. 615.

Blätter von *Cissus antarctica*, *Ficus elastica*, *Convallaria majalis* und *Calla aethiopica* gegangenen Sonnenlichtes gar keine Streifen gesehen und hieraus den Schlufs ziehen zu müssen geglaubt, Grün der Blätter und Blattgrün seyen nicht identisch. Diefs mit allen früheren Beobachtungen, was Hrn. Müller nicht aufgefallen zu seyn scheint, in Widerspruch stehende Resultat, gab mir Anlafs das Absorptionsspectrum der genannten Blätter, sowie einer Anzahl anderer einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen. Da sich zeigte, dafs die Methode des Hrn. Müller ein Stückchen des zu untersuchenden Blattes mit seinem gerade abgeschnittenen Rande auf ein Stück dünnes Papier zu kleben, und diese Combination vor das gegen die Sonne gerichtete Handspectroskop zu bringen, wegen der zu grofsen Helligkeit des so erhaltenen Spectrums geringe Helligkeitsunterschiede im Absorptionsspectrum des Blattes nur unsicher beobachten liefs, wandte ich lieber Heliostatenlicht, dessen Intensität durch einen zwischen Blatt und Spiegel befindlichen Spalt beliebig verkleinert werden konnte, oder Lampenlicht an. Es ergiebt sich auf diese Weise folgendes. Alle Blätter liefsen bei genügend hellem Lichte Streifen I deutlich erkennen, viele, vor Allem das von *Ficus elastica*, *Paeonia*, *Rhododendron*, *Syringa*, auch *Sambucus*, *Cissus* und *Caragana* ebenso Streifen II, III und IV. Je gröfsere gleichmäfsig grüne nicht von durchsichtigen Gefäfsen unterbrochene Flächen mit glatter Oberfläche das gegen die Sonne gehaltene Blatt zeigte, um so deutlicher traten die Streifen hervor. Waren dagegen viele gröfsere solcher Gefäfse vorhanden, so wurden sie verwaschener oder verschwanden, auch wurde das Spectrum nach dem Violett hin länger, so namentlich bei *Calla aethiopica*. Die dunklen Streifen zeigten sich alle ein klein wenig gegen das rothe Ende des Spectrums verschoben, das äufserste rothe Licht, ebenso auch, aber in geringerem Grade, das gelbe geschwächt. Streifen III war bei *Ficus elastica* viel breiter, bei mehreren anderen Blättern etwas mehr nach dem Roth hin verschoben, wie die anderen, was sich wohl auch auf eine

Verbreiterung zurückführen läfst, wie ein A
trum der Chlorophylllösung, er ging im erstg
über die Linie D hinaus, ohne dafs, da seine a
nicht in gleichem Maafse verrückt erschien, dief
der Verschiebung allein gesetzt werden konnte.
Licht ging dagegen relativ wenig geschwächt hi

Um den Grund dieses abweichenden Ver
Blätter aufzufinden, mufste zuerst ihre im Vergle
Chlorophylllösung gröfsere Trübung ins Auge g
den, da nach den Untersuchungen des Hrn. Me
selbe eine Verschiebung der Absorptionsstreifen v
kann. Ich brachte defshalb etwas sehr concent
rische Lösung auf Seifenwasser, das allein das
des weifsen Lichtes gab, oder löste immer gröfse
täten Seife in alkoholischer Chlorophylllösung.
Fällen konnten, im ersteren durch Schütteln un
chung der verschiedenen trüben Schichten in ver
Höhen, im zweiten durch Zufügen von Seife Sp
funden werden, die in Beziehung auf Undeutlich
Gränzen und Verbreiterung der Streifen Spectre
welche mit denen der Blätter die gröfste Aehnlich
Offenbar müssen dazu der Grad der Trübheit,
Menge der gelösten Seife und Concentration im I
Verhältnisse stehen. Doch zeigten die dunkle
eine Verbreiterung nach der brechbareren Seite
trums, so dafs die hellen nach dieser Seite v
erschienen. Auch konnte ich nie eine so starke
lung des gelben und vor Allem des äufsersten roth
beobachten. Hr. Melde giebt nicht an, nach wel
des Spectrums er die Verschiebung der Streifen d
bung beobachtete. Nachdem jedoch, was er nachhe
scheint er eine solche nach dem rothen Ende des
gesehen zu haben. Es ist nur möglich, was noch
suchen wäre, dafs sich verschiedene trübe Mitte
Hinsicht verschieden verhalten. Hier bleibe ic
beobachteten ungünstigeren Fall stehen. Die Ve

1) Pogg. Ann. Bd. CXXVI S. 277.

und vielleicht die Verschiebung der hellen Streifen der Blätter nach der weniger brechbaren Seite des Spectrums, läfst sich also nicht aus ihrer gröfseren Trübheit erklären. Da aber nun Hr. Melde[1]) aufserdem fand, dafs ein einseitig, absorbirender Körper im Stande seyn kann, Absorptionsstreifen zu verschieben und zwar nach der Lichtseite seines Absorptionsspectrums, so wird auch umgekehrt die Annahme erlaubt seyn, dafs, wo eine solche Verschiebung von Absorptionsstreifen eintritt, eine Mischung zweier sich so verhaltender Körper vorliege. Man würde also für den Fall, dafs das Chlorophyll der Blätter identisch sey mit dem der Lösung in Aether und Alkohol, es in jenen mit einem das violette Ende des Spectrums absorbirenden Körper gemischt annehmen müssen. Ein solcher ist vielleicht das Protoplasma, dessen Bewegungserscheinungen vor Allem durch das stark brechbare Licht hervorgerufen werden. Die Verschiebung der Streifen würde mithin nicht zu der Annahme der Verschiedenheit des Chlorophylls in den Pflanzen und den Lösungen nöthigen.

Die Versuche zur Ermittelung des Lichtes, in welcher die Assimilation besonders kräftig erfolgt, haben nun gerade das rothe und gelbe als solches ergeben. Man würde also geneigt seyn, mit ihr die beobachtete Verdunkelung in Zusammenhang zu bringen. Doch sind gegen diefs Resultat in neuerer Zeit Einwände erhoben, die eine kurze Besprechung der einschlägigen Arbeiten, wobei ich mich indessen auf die wichtigsten beschränke, nöthig machen. Hr. Draper[2]) fand die Kohlensäurezersetzung im gelben Lichte eines mit Flintglasprisma entworfenen objectiven Spectrums am stärksten, welches Resultat er, wie später die Hrn. Sachs[3]) und Pfeffer[4]) durch Beobachtung der hinter farbigen Lösungen zersetzten Kohlensäuremengen zu bestätigen suchte.

1) l. c. S. 282 und Pogg. Ann. Bd. CXXIV.
2) Philos. Magaz. 1843, Bd. 23 S. 161 und 1844, Bd. 25 S. 169.
3) Botanische Zeitung 1864, S. 363.
4) l. c. S. 45.

Der letztgenannte Forscher glaubte aus sei
ableiten zu können, dafs, wenn man auf e
Spectrum Ordinaten, deren Längen den in der
Farbe zersetzten Kohlensäuremengen proportion
trägt, man durch Verbindung ihrer Endpunkte
erhält, die denselben Verlauf zeigt, wie die, we
lativen Empfindungsstärken (physiologische Intens
selben ausdrückt. Hiergegen ist zunächst einzuw
Hr. Pfeffer keineswegs monochromatisches Li
dete, so dafs die seine Curve der Assimilation
Ordinaten nicht den Wirkungen der einzelnen
sondern der Summe der Wirkungen dieser Str
etwa *A* bis *D*, von *D* bis nicht ganz *E*, von hie
F und von diesem Punkte bis *H* proportional
tergeordnete Maxima müssen auf solche Weise
bleiben und ich kann genanntem Forscher nicht
wenn er solche für unwahrscheinlich hält. Dage
vor Allem, wie Hr. Lommel [1]) mit Recht herv
Verhalten der Chlorophylllösung, hinter der sov
Kohlensäure zersetzt wird, dafs nach einer ungefä
nung 54 Proc. auf die Schwächung der orangen
und grünen Strahlen gerechnet werden müssen, v
für die Concentration, welche Hr. Pfeffer sei
gegeben, viel zu grofs erscheint. Hauptsächlich i
diese Lösung ist es zu beklagen, dafs nicht d
von der Brechbarkeit des Streifens I in Bezug a
Zersetzung bewirkende Kraft untersucht sind, wo
Vorigen ein Mittel angegeben wurde. Auch
Lage der Coordinate, welche der Zersetzungsw
grünen Lichtes proportional ist, soviel ich aus
gebenen Holzschnitt ersehen kann, nicht richtig.
mit *b* zusammenfallen zu müssen; dadurch würd
lauf der *Assimilationscurve* noch mehr von der
keit abweichen.

1) l. c. S. 78.

Durch Versuche der Hrn. Prillieux [1]) und Baranetzky [2]), welche zeigten, daſs die Kohlensäurezersetzung in Licht, welches nur die brechbarere und in solchem, welches die weniger brechbare Hälfte der Spectralfarben, beide aber in nach dem Lambert'schen Verfahren geprüfter gleicher Empfindungsstärke enthielt, gleich ist, wurde die Lage des Haupt-Maximums der Assimilationscurve im Gelb im Allgemeinen bestätigt. Versuche nach derselben Methode von Hrn. Dehérain [3]) angestellt, sprechen dagegen für eine Assimilationscurve gegen die die Empfindungsstärke ausdrückende, die derjenigen, welche sich aus den Versuchen des Hrn. Pfeffer unter Anbringung der erwähnten Correction ergiebt, näher kommt, während, wenn man aus den Versuchen Drapers, so gut dieſs nach den von ihm mitgetheilten Daten geht, die Assimilationscurve construirt, sie noch mehr mit der Helligkeitscurve übereinstimmt.

Die aus einer Verwechselung von Lichtstärke und Empfindungsstärke entspringende irrige Folgerung, die die Hrn. Prillieux und Baranetzky aus ihren Versuchen zogen, zeigt zur Genüge das Gewicht des Einwandes, den Hr. Lommel gegen die nur mit farbigen Lösungen erhaltenen Resultate über mechanische Wirkungen des Lichtes ohne Bestimmung seiner mechanischen Intensität macht. Daſs aber dessenungeachtet das Resultat der Hrn. Draper, Sachs und Pfeffer zu Recht besteht, scheinen mir die Assimilationsversuche des amerikanischen Forschers im objectiven Spectrum zu beweisen. Zwei der von ihm angestellten Versuche ergaben im rothen und orangenen Licht viel weniger entwickelten Sauerstoff, als im gelben und grünen, der dritte im orangenen und gelben weniger, als im gelben und grünen, während in allen dreien im äuſsersten Roth, Grün, Blau und Violett kaum Zersetzung wahrgenommen wurde. Die mechanische Intensität der rothen Strahlen

1) *Ann. des sciences naturelles. Botanique V. Sér. T. X.*

2) Botan. Zeitung 1871, S. 193.

3) *Compt. rend.* 1869, *T.* 69, *p.* 929.

ist auch in einem mit Glasprisma entworfenen objectiven Spectrum gröfser, als die der gelben. In jenen, die zum Theil dazu noch so kräftig absorbirt werden, hatte mithin eine viel gröfsere chemische Arbeit verrichtet werden müssen, wenn, wie Hr. Lommel will, die Assimilationsthätigkeit der Pflanze durch die vom Chlorophyll am stärksten absorbirten Strahlen am wirksamsten eingeleitet würde. Wenn also nach den gegebenen Daten der genaue Verlauf der Assimilationscurve auch noch nicht angegeben werden kann, so darf doch als feststehend bezeichnet werden, dafs ihr Maximum im gelben Lichte liegt.

Die Strahlen, welche im Spectrum der Blätter aufser den vom Chlorophyll absorbirten verdunkelt erscheinen, sind also die, welche die Assimilation besonders kräftig bewirken. Denn die Verdunkelung des äufsersten Roths wird wohl auf Rechnung der Trübung zu setzen seyn. Denkt man sich, und es wird diefs die einfachste Vorstellung seyn, die man sich hiervon machen kann, die Assimilation als einen an einen Stoff gebundenen chemischen Procefs, so würde das Spectrum desselben, soweit es die bis jetzt feststehenden Resultate ergeben, im Gelb einen nach beiden Seiten langsam in Helligkeit übergehenden dunklen Absorptionsstreifen haben müssen, die Farbe dieses Körpers, die indessen wegen seiner grofsen Empfindlichkeit gegen die Lichtwirkung nicht sehr intensiv zu seyn brauchte, bläulich seyn. Das Vorhandenseyn eines solchen Stoffes würde die Verbreiterung des Streifen III [1]), sowie die Verdunkelung des Roth erklären. Dafs das Chlorophyll dieser Stoff nicht seyn kann, ist demnach mit Sicherheit zu behaupten, und da sich die Abweichungen des Spectrums der Blätter von dem der Chlorophylllösung durch beigemengte andere Stoffe erklären lassen, an solchen aber in der Pflanze Ueberflufs vorhanden ist, *so ist kein Grund vorhanden anzunehmen, dafs das Chlorophyll der Blätter von dem der ätherischen oder alkoholischen Auflösung verschieden sey.* Dasselbe

1) Melde, l. c. S. 281.



wird dann nur als Vermittler oder als Product der Assimilation zu betrachten seyn; für letztere Ansicht würde der Umstand sprechen, dafs die Chlorophyllbildung in der lebenden Pflanze unter sonst gleichen Umständen im gelben Lichte ebenfalls ihr Maximum erreicht.

Leiden, im Juni 1871.

V. *Ueber den Gehalt der Gesteine an mechanisch eingeschlossenem Wasser und Kochsalz;*
von Dr. Fr. Pfaff.

Der mikroskopischen Untersuchung der Gesteine, welche uns so aufserordentlich werthvolle Aufschlüsse über die mineralogische Zusammensetzung derselben verschafft hat, verdanken wir auch die Kenntnifs der Thatsache, die früher nur in seltenen Fällen nachgewiesen werden konnte, dafs viel häufiger, als man vermuthete, von einzelnen Gemengtheilen der zusammengesetzten Gesteine, mechanisch theils flüssige, theils feste Stoffe, amorph oder auch wieder in Kryställchen eingeschlossen seyen. Unter den ersteren war es namentlich Wasser, welches man deutlich namentlich in Quarzen und in Feldspathen in kleinen geschlossenen Hohlräumen sah oder zu sehen glaubte. Ich sage: zu sehen glaubte, weil nämlich der Beweis, dafs es Wasser und keine andere Flüssigkeit sey, streng genommen nicht oder nur in vereinzelten Fällen geliefert wurde, an einem mikroskopischen Dünnschliffe auch wohl kaum geliefert werden kann. Ebenso wenig kann die mikroskopische Untersuchung auch nur annähernd die Menge desselben bestimmen, sie läfst uns überdiefs auch häufig im Stiche, wenn wir es mit Mineralien oder Gesteinen zu thun haben, welche auch in sehr feinen Schliffen nicht recht durchsichtig werden. Bei der hohen Bedeutung, die aber gerade dieses

mechanisch eingeschlossene Wasser für die Frage nach der Bildung der Mineralien oder Gesteine, in denen wir es finden, erlangt, schien es mir wünschenswerth die Anwesenheit desselben sicher und unabhängig von mikroskopischen Untersuchungen nachweisen, und zugleich annäherungsweise die Menge desselben bestimmen zu können.

Da es für manchen Fachgenossen erwünscht seyn dürfte bei Gesteinsuntersuchungen auf dieses mechanisch eingeschlossene Wasser Rücksicht zu nehmen, so will ich etwas genauer die Art und Weise besprechen, wie ich diese Untersuchungen vorgenommen habe. Ich bediene mich dazu eines in Fig. 5 Taf. IV im Durchschnitte dargestellten Apparates, der mit einem Aspirator in Verbindung gesetzt wird.

In einer Kapsel von unverzinntem Eisenbleche *k* befindet sich eine starke Holzplatte *H*, die in der Mitte mit einer kreisförmig eingedrehten Vertiefung versehen ist. Aufserdem ist noch eine ringförmige Vertiefung *Q* ausgedreht. Das Holz ist mit heifsem Leinöl getränkt und nachher stark lackirt worden. In die mittlere Vertiefung ist eine Reibschale von Achat *R* eingekittet, die ringförmige Vertiefung bei *Q* wird mit Quecksilber angefüllt. In dieses taucht ein cylindrischer Blechdeckel *A*. In demselben befinden sich drei Oeffnungen mit Hülsen. Durch die mittlere geht ein Holzcylinder *D*, in den das Pistill *E* eingekittet ist. Durch die beiden anderen *B* und *C* gehen zwei Glasröhren, die durch Kautschukrohre mit vier anderen, Chlorcalcium und mit Schwefelsäure getränkten Bimstein enthaltend, verbunden worden. Und zwar schliefst sich an *C* zunächst ein Chlorcalciumrohr an, dem ein zweites gleiches folgt, das unmittelbar mit einem Aspirator in Verbindung steht. Bei *B* folgen ebenfalls zwei Rohre, eines mit Chlorcalcium, das andere mit Bimstein und Schwefelsäure. Bringt man nun die Rohre auf der Seite bei *C* mit dem Aspirator in Verbindung, nachdem der Deckel *A* unter das Quecksilber getaucht ist, und setzt denselben in Gang, so mufs fortwährend vollständig getrocknete Luft bei *B* in den Deckel ein-

strömen, über die Reibschale hin und bei C wieder aus dem Apparat austreten. Hat man vorher in die Reibschale R ein Mineral gebracht und zerreibt nun dasselbe immer feiner und feiner, so ist offenbar, dafs dadurch immer mehr und mehr von dem mechanisch in kleinen Hohlräumen eingeschlossenen Wasser mit der Luft in Berührung kommen muls, indem durch das Zerreiben immer mehr dieser Hohlräume geöffnet werden müssen. Setzt man dieses Pulverisiren längere Zeit fort, so wird die über die Reibschale hinströmende, vollkommen trockne Luft dieses Wasser in Dampfform mit sich nehmen und in dem Chlorcalciumrohr hinter C absetzen. Unterstützt wird diese Wirkung des Luftstromes noch dadurch, dafs beim Zerreiben eine nicht unbeträchtliche Menge von Wärme erzeugt wird, die das Verdampfen der ohnehin geringen Wassermenge befördern muls. Es bedarf wohl keiner Erwähnung, dafs man nicht erwarten darf, *alles* in dem Minerale, das man untersucht, mechanisch eingeschlossene Wasser auf diese Weise zu erhalten, indem es kaum möglich seyn dürfte, alle die kleinen Hohlräume durch den Zerreibungsprocefs zu eröffnen, doch wird ohne Zweifel nur ein sehr kleiner Theil des Wassers zurückgehalten werden. Hat man nun vor dem Beginne des Reibens das Gewicht des Chlorcalciumrohres hinter C bestimmt, so giebt die Gewichtszunahme am Ende des Versuches die Menge des aus dem Mineral entwichenen, mechanisch von demselben eingeschlossenen Wassers, plus der in der atmosphärischen Luft unter dem Deckel zu Anfang des Versuches als Dampf enthaltenen. Wie viel diese betrage, kann man auf verschiedene Weise bestimmen, durch Berechnung sowohl, wie durch directe Versuche. Kennt man nämlich den Kubikinhalt der unter dem Deckel enthaltenen Luftmasse, der sich ein für alle Male ermitteln läfst, und bestimmt man den Feuchtigkeitsgehalt der Luft zur Zeit des Versuches durch eine der gewöhnlichen hygrometrischen Methoden, so kann man leicht berechnen, wie viel man von der gesammten Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres abzuziehen habe, um die von dem Mi-

neral gelieferte Wassermenge zu erhalten. Sicherer, wenn auch etwas umständlicher, scheint es mir jedoch, durch directe Versuche die Menge des Wassers in der den Apparat erfüllenden Luftmasse zu finden. Bei meinen Versuchen habe ich jedesmal entweder unmittelbar vor oder nach demjenigen, welcher mit einem Mineral angestellt wurde, genau in derselben Weise den Aspirator in Gang gesetzt, und durch die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres so direct den Wassergehalt in der Luft des Apparates bestimmt. Die so gefundene Menge wurde dann von der Gesammtmenge, welche die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres während des Zerreibens der Gesteine ergab, abgezogen.

Ehe ich zu den Resultaten übergehe, welche mit diesem Apparate an einer gröſseren Anzahl von Mineralien und Gesteinen gefunden wurden, erlaube ich mir noch einige Bemerkungen über denselben, welche denjenigen, die sich etwa eines ähnlichen bedienen wollen, von einigem Nutzen seyn dürften. Vor Allem ist es natürlich nöthig, daſs der Apparat überall gut schlieſse, daſs die Luft *nur* bei *B* ein- und bei *C* austreten könne. Man kann sich sehr leicht davon überzeugen, ob dieser Anforderung Genüge geleistet sey, wenn man den Luftzutritt bei *B* hemmt. Erniedrigt sich, während der Aspirator in Gang ist, sofort das Niveau des Quecksilbers bei *Q* und steigt es in den Deckel *A*, so kann man überzeugt seyn, daſs Alles gut schlieſst, daſs die Luft, wie sie soll, nur durch *B* eintrete. Gut ist es, die beiden Röhren hinter *B*, durch welche die Luft eintritt, etwas weiter zu machen als die hinter *C* angebrachten, dann ist man sicher, daſs das Quecksilber nicht unter dem Deckel bei *A* steige und atmosphärische Luft zutrete, was leicht geschehen kann, wenn der Eintritt der Luft durch *B* schwieriger geschehen kann, als das Ausströmen durch *C* zu dem Aspirator. Weil man die zu Anfang des Versuches in der Luft des Apparates unter dem Deckel *A* sich befindende Feuchtigkeit mit in dem Chlorcalciumrohr hinter *C* erhält, ist es gut die Dimensionen des Deckels so klein als möglich zu wählen. Damit das Volumen dieser Luftmasse eine

möglichst geringe sey. Bei dem Apparate, dessen ich mich bediente, betrug sie ungefähr 100 Kubikcentimeter, während der Aspirator 6000 faſste. Die Ausfluſsöffnung aus demselben wurde so klein gemacht, daſs diese in 40 bis 45 Minuten ausflossen. Es wurde also dadurch die Luft unter dem Deckel 60 mal erneuert. Waren die zu untersuchenden Gesteine nicht sehr hart, wie z. B. Glimmerschiefer, so begnügte ich mich nur einmal den Aspirator zu füllen; directe Versuche durch Wägen des Chlorcalciumrohrs nach einmaliger und zweimaliger Füllung des Aspirators überzeugten mich, daſs die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres während des zweiten Ausflieſsens des Wassers aus dem Aspirator so gut wie Null war. Es wurde daher nur dann, wenn in den ersten 45 Minuten das Mineral nicht zum feinsten Pulver zerrieben war, der Aspirator noch einmal gefüllt, und das Zerreiben fortgesetzt, bis er auch das zweite Mal abgelaufen war. Um das Fortspringen kleiner Stückchen des Minerals aus der Reibschale zu verhindern, habe ich einen Ring von Glas *FF* auf den Rand der Höhlung der Reibschale aufgekittet, auſserdem sind noch in dem Deckel zwei mit Spiegelglas verschlossene Oeffnungen angebracht, durch welche es möglich ist den Zustand des Pulvers in der Reibschale zu controliren.

Ich habe zunächst die Einrichtung des Apparates angegeben, um die Menge des mechanisch in den Mineralien eingeschlossenen Wassers zu bestimmen, es versteht sich von selbst, daſs man mit Anwendung anderer als Chlorcalciumröhren auch andere flüchtige Stoffe nachweisen kann.

Die Mineralien und Gesteine wurden ohne Ausnahme unmittelbar, ehe sie zur Untersuchung verwendet wurden, von gröſseren Stücken losgeschlagen und in Erbsengröſse oder etwas kleiner zuerst schwacher Glühhitze ausgesetzt, dann unter einer Glasglocke über Chlorcalcium wieder abgekühlt, gewogen, darauf in einem Stahlmörser rasch zu einem gröblichen Pulver zerklopft und dieses dann in die Reibschale geschüttet. Vorher schon war der übrige Apparat soweit in Ordnung gebracht, daſs nur noch das Chlor-

calciumrohr bei *C* eingesetzt zu werden brauchte. Das Gewicht dieses wurde jedes Mal unmittelbar vor jedem Versuche bestimmt.

Von einzelnen Mineralien habe ich bis jetzt nur verschiedene Quarze, Feldspathe und Flufsspathe untersucht, von den ersteren theils Stücke von grofsen freien Krystallen, theils Stücke aus verschiedenen Graniten. Ich will bei dieser Gelegenheit einige Erscheinungen erwähnen, die ich beim Glühen derselben beobachtete, und die ich nirgends erwähnt fand, obwohl ich nicht zweifle, dafs sie einem oder dem anderen Fachgenossen bekannt seyn dürften. Ich beobachtete nämlich bei allen rothen Feldspathen, dafs sie schon bei schwachem Glühen vollkommen farblos wurden, aber nach dem Erkalten ihre rothe Farbe wieder erhielten. Auch der sogenannte Rosenquarz zeigt diese Erscheinung, wenn auch nicht so entschieden wie die Feldspathe. Unter den rothen Porphyren, die ich untersuchte, zeigte sie einer von Kreuznach sehr deutlich, dagegen ein Stück von Botzen gar nicht.

Richtet man seine Aufmerksamkeit darauf, so kann man sich deutlich überzeugen, dafs die meisten Feldspathe, wenigstens die aus Gesteinen entnommenen, auch in etwas gröfseren Stücken, ein leichtes Knistern und Knacken erkennen lassen [1]); bei manchen Quarzen ist es sehr stark, bei keinem beobachtete ich es so deutlich wie beim Rosenquarze vom Rabenstein bei Zwisel, einzelne Stücke zersprangen selbst mit grofser Gewalt.

Von besonderem Interesse erschien es mir nun das Verhalten derjenigen Gesteine hinsichtlich eines mechanisch in ihnen eingeschlossenen Wassergehaltes zu untersuchen, deren Entstehung zu so aufserordentlich lebhaften Controversen geführt hat, und wohl noch länger führen dürfte. Ich habe bis jetzt daher zunächst verschiedene Granite aus Schweden, Sachsen, dem bayrischen Wald, vom Ural, Gneifs, Glimmerschiefer, Syenit zum Theil von

1) Mohr hat mitgetheilt, dafs das Zerknistern bei gepulvertem Feldspath in vielen Fällen sehr deutlich sey.

denselben Localitäten, ebenso Porphyre von Kreuznach und Südtyrol einerseits, andererseits mehrere Laven vom Vesuv und Aetna, sowie einen Obsidian von Island und einen Basalt vom Monte Gergovia bei Clermont in der angegebenen Weise untersucht. Es ergab sich dabei das Resultat, daſs sämmtliche Granite, Gneiſse usw. mechanisch eingeschlossenes Wasser enthalten, ebenso die von mir dem Versuche unterworfenen Porphyre. Die Menge desselben schwankte in den verschiedenen Gesteinen von 0,11 Proc. bis zu 1,8 Proc. Das Minimum zeigte ein Syenit aus der Gegend von Meiſsen, das Maximum ein Glimmerschiefer aus Davos.

Dagegen ergaben die Laven, schlackige wie compakte, Obsidian und Basalt keine auf diese Weise erkennbare Wassermenge. Die höchst geringen Differenzen im Gewichte des Chlorcalciumapparates vor und nach dem Durchströmen der Luft fallen durchweg innerhalb der Beobachtungsfehler, und waren verglichen mit der Gewichtszunahme, die man erhielt, wenn unmittelbar vor oder nach dem Versuche mit den fraglichen Gesteinen die Luft durch den Apparat strich, ohne daſs sich ein Mineral darin befand, ebensowohl positiv, wie negativ, d. h. man erhielt einmal eine etwas höhere Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres, wenn eines jener vulkanischen Gesteine in dem Apparate zerrieben wurde, ein anderes Mal aber eine etwas geringere; die Differenzen zwischen je zwei solchen auf einander folgenden Versuchen betrugen aber nie mehr als 1 Mllegrm.

Wenn ich daher auch wegen der wenigen Versuche, die ich mit vulkanischen Producten in dieser Beziehung angestellt habe, keine weitergehenden Schlüsse aus denselben ziehen will, so scheint jedoch das fest zu stehen, daſs die granitischen Gesteine alle mechanisch eingeschlossenes Wasser enthalten, und zwar nachweisbar ebensowohl in den Feldspathen wie in den Quarzen, somit nicht bloſs in den Zwischenräumen zwischen den verschiedenen Krystallkörnern. Da dieses Wasser selbst in mäſsiger Glühhitze nicht entweicht, kann es nicht nachträglich von auſsen in die Ge-

steine gelangt seyn, sondern mufs bei ihrer Bildung von den Krystallen vollständig umschlossen worden seyn.

Nun liegt gewifs die Frage nahe, wie verhält es sich mit diesem Wasser? Ist es als reines Wasser eingeschlossen, oder enthält es vielleicht aufgelöste Bestandtheile? Die letzteren kann uns natürlich das Chlorcalciumrohr nicht liefern, wir müssen in anderer Weise verfahren, um zu sehen, ob nicht in Wasser leicht lösliche Bestandtheile in diesen Gesteinen nachweisbar sind. Der am häufigsten in den Quellen aller Gebirge und Formationen vorkommende, in Wasser so leicht lösliche Bestandtheil ist das Chlornatrium. Bekannt sind auch die Versuche von Struve, der aus verschiedenen Graniten, Gneifsen usw., die er fein gepulvert und mit Wasser ausgezogen hatte, Chlornatrium in demselben nachwies, sowie die Beobachtungen Zirkel's, dem es gelang, nachdem er in einem Dünnschliffe von einem Quarze kleine Würfelchen in demselben eingeschlossen erkannt hatte, auch chemisch nachzuweisen, dafs dieselben aus Chlornatrium bestanden.

Nach diesen Thatsachen lag es natürlich nahe, jene mechanisch eingeschlossenes Wasser enthaltenden Gesteine auf einen allenfallsigen Kochsalzgehalt zu prüfen. Diefs geschah sehr einfach in folgender Weise. Gesteine oder einfache Mineralien wurden zunächst im Stahlmörser wieder gröblich gepulvert, dann in die Reibschale gebracht, mit etwas destillirtem, vorher selbstverständlich auf die Anwesenheit einer Chlorverbindung geprüften Wasser [1]) übergossen und nun *möglichst fein* zerrieben. Zuletzt wurden dann einige Tropfen Salpetersäure hinzugesetzt. Die Flüssigkeit mufste dann jedenfalls einen Theil des im Mineral eingeschlossenen Kochsalzes enthalten. Es ist gut, wenn man möglichst wenig Wasser nimmt und so lange reibt, dafs kein Knirschen mehr in der Reibschale zu bemerken ist. Nimmt man sehr wenig Wasser, so kann man sich leicht bei dieser Gelegenheit überzeugen, dafs die Feldspathe

1) Es dürfte hier auch zu erwähnen seyn, dafs auch der Achat der Reibschale auf einen allenfallsigen Chlorgehalt geprüft wurde.



ohne Ausnahme sehr fein zerrieben deutlich alkalisch reagiren. Läfst man den am Pistill hängenden Tropfen mit dem darin suspendirten Mehl des Minerals auf ein rothes Lakmuspapier fallen, so wird dasselbe auf der Rückseite sehr rasch deutlich blau. Es ist diefs zugleich das einfachste Verfahren, um die Löslichkeit der Gesteine, die auch durch Säuren nicht zersetzbar sind, zu demonstriren und bediene ich mich desselben schon seit längerer Zeit zu diesem Behufe bei Vorlesungen.

Die Flüssigkeit, die man auf diese Weise erhält und der, wie erwähnt, zum Schlusse des Zerreibungsprocesses einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt wurden, ist milchig trübe und geht so durch alle Filter hindurch. Um sie klar zu erhalten fand ich es am zweckmäfsigsten sie in der Reibschale ruhig einen halben Tag stehen zu lassen, und dann mit einer fein ausgezogenen Saugpipette dieselbe von dem Bodensatze abzuheben. Aber auch dieser Theil ist noch nicht ganz klar. Bringt man nun diesen in enge unten geschlossene Glasröhren (ich verwandte dazu solche von 5 bis 6^{mm} Weite) und läfst diese dann senkrecht ruhig stehen, so ist nach weiteren 24 Stunden, hier und da auch erst nach zwei Tagen, die Flüssigkeit ganz klar, und man kann nun mit einer Lösung von salpetersaurem Silber, das man ebenfalls am besten aus einem in ein Capillarröhrchen ausgezogenen Glasröhrchen langsam an der Wand der Glasröhre mit der Lösung hinabfliefsen läfst, die Prüfung auf Chlor vornehmen. Auch bei sehr geringem Chlornatriumgehalt bezeichnet das vermöge seines hohen spec. Gewichtes auf den Grund hinabsinkende salpetersaure Silber seinen Weg durch die milchige Trübung, die es erzeugt.

Ich habe auf diese Weise eine Reihe verschiedener Gesteine, namentlich die weiter oben angeführten, auf ihren Wassergehalt geprüften, untersucht, namentlich Granit, Gneifs und Glimmerschiefer. Bei diesen war die Reaction auf Chlor sehr deutlich und unverkennbar. Kaum merklich war sie bei dem rothen Porphyr von Botzen. Ich habe mich auch hier überzeugt, dafs dieser Gehalt an Chlor nicht

etwa von einer zwischen den einzelnen Körnern des Gesteines enthaltenen Chlorverbindung herrührt, sondern *in den Krystallen selbst eingeschlossen* ist. Ich habe von drei sehr grobkörnigen Graniten (aus einem erratischen Blocke von der Umgegend von Berlin und aus dem bayrischen Walde und den Vogesen) reine Stücke Feldspath ausgelesen und nach dem Zerreiben ebenso deutlich die charakteristische Reaction auf Chlor erhalten, desgleichen auch von einem Stücke Quarz allein, das jenem erstgenannten Blocke entnommen war. In einem Adulare vom St. Gotthard, sowie in einem Bergkrystall konnte ich aber keine Spur davon entdecken. Mehrere Male habe ich einen Theil der Flüssigkeit bis auf einige Tropfen eingedampft und konnte dann durch gelbe Färbung der Flamme die Anwesenheit von Natrium nachweisen, so dafs ich nicht anstehe, für diejenigen Gesteine, welche die Anwesenheiten von Chlor in der angegebenen Weise erkennen liefsen, dasselbe als an Natrium gebunden anzunehmen. Durch den Versuch läfst sich natürlich nicht constatiren, ob das Chlornatrium an das Wasser gebunden, d. h. in demselben aufgelöst sey, doch lassen es die von Zirkel[1]) in Quarzen mikroskopisch nachgewiesenen mit einer Flüssigkeit zugleich eingeschlossenen Chlornatrium-Kryställchen als wahrscheinlich erscheinen, dafs dieses der Fall sey. Es wäre höchst wünschenswerth, sicher die Menge des Wassers und des Chlornatriums bestimmen zu können, allein auf mechanischem Wege, wie der von mir eingeschlagene, dürfte das wohl als unmöglich bezeichnet werden.

Ich habe nach diesen Untersuchungen nun auch eine Reihe anderer sedimentärer Gesteine, Kalke und Gypse untersucht und zwar aus der devonischen, Steinkohlen-, Keuper- und Juraformation. Man hat es bei diesen Gesteinen viel bequemer, indem man sie nur in Salpetersäure, bei einem Ueberschusse von Säure, aufzulösen braucht, und dann salpetersaures Silber zusetzt. Die von mir untersuchten ergaben alle deutliche Beweise der Anwesenheit einer

1) Neues Jahrbuch der Mineralogie, 1870, S. 802.

Chlorverbindung und von Natrium. Wir dürfen wohl annehmen, daſs auch dieses Chlornatrium nur mechanisch in den Gesteinen eingeschlossen sey; denn daſs von vielen Krystallen beim Wachsen derselben geringe Spuren fremdartiger Stoffe, die sich zufällig in der Lösung mitbefanden, eingeschlossen werden, ist eine bekannte Thatsache. Ich habe mich überdieſs noch durch directe Versuche davon überzeugt, daſs, wenn man einen kleinen Alaunkrystall in eine mit etwas Chlornatrium (3 Proc.) versetzte gesättigte Alaunlösung bringt, derselbe auch auf chemischem Wege nachweisbare Mengen von Chlornatrium einschlieſst. Die Anwesenheit desselben in den sedimentären Gesteinen hat daher gewiſs nichts Befremdliches.

Fassen wir kurz die im Vorhergehenden mitgetheilten Thatsachen zusammen, so lassen sich dieselben in folgenden Sätzen aussprechen.

1) die sämmtlichen granitischen Gesteine enthalten mechanisch in den Krystallen, aus welchen sie bestehen, eingeschlossenes Wasser.

2) dieselben Gesteine enthalten wie die meisten sedimentären auch Chlornatrium in derselben Weise eingeschlossen.

Ich enthalte mich aller Schlüsse, die aus diesen Thatsachen auf die Entstehung dieser Gesteine gezogen werden könnten, so nahe dieselben auch zu liegen scheinen. So viel zeigen aber dieselben, daſs unsere Kenntniſs von der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Gesteine noch vieler Ergänzung bedarf, und daſs die bisherige Art und Weise der Untersuchung uns manche Stoffe stets versteckt lassen muſste. Gerade die oft nur zufällig und in sehr geringen Mengen vorhandenen Bestandtheile eines Gesteines haben aber sehr häufig ein ganz besonderes Interesse. Um solche nun finden zu können, kann die in den vorhergehenden Blättern geschilderte Methode Manchem vielleicht ein erwünschtes Mittel an die Hand geben.

VI. Ueber Schwefelkrystalliten; von H. Vogelsang.

Im zweiten Hefte dieses Jahrgangs (S. 324) finde ich ein kritisches Referat von Hrn. Dr. E. Weifs über meine Abhandlung: *Sur les cristallites*, aus den *Archives Néerlandaises T. V*, 1870. Ich bin dem Verfasser sehr dankbar dafür, dafs er die Aufmerksamkeit auf diese Untersuchungen gelenkt hat; sie bewegen sich auf einem Gebiete, welches nur mit gröfster Vorsicht und Zurückhaltung beschritten werden darf, und wo jeder Einwurf oder Zweifel um so mehr zu berücksichtigen ist, als die Berechtigung gewisser traditioneller Grundanschauungen dabei unverkennbar auf dem Spiele steht. Es ist hier nicht angezeigt, die Tragweite jener Untersuchungen bestimmter hervorzuheben; wenn Hr. Dr. Weifs in seinem Referate bereits etwas weiter greift als der erwähnte Aufsatz in den *Arch. Néerl.* Veranlassung bietet, so ist diefs wohl auf unsere mündliche Besprechung des Gegenstandes zurückzuführen. Leider ist die Forsetzung meiner Abhandlung, obgleich im Manuscript schon Jahr und Tag vollendet, im Druck durch ungünstige Umstände — Erkrankung und Tod des Künstlers, welchem die Herstellung der Farbentafeln anvertraut war — sehr verzögert worden. Das Referat von Weifs kam mir gerade zu Gesicht, als ich mit der Correctur des zweiten Theiles der Abhandlung für die *Arch. Néerl.* beschäftigt war. Es war mir jedoch gestattet, dort schon eine kurze Replik einzuschieben, und auch hier mufs ich mich im Wesentlichen auf kurze thatsächliche Angaben oder Berichtigungen beschränken, im übrigen aber auf die Abhandlungen im *Arch. Néerl.* oder auf die deutsche, selbstständige Ausgabe derselben verweisen, welche hoffentlich bald erscheinen wird, nachdem diese Replik zum Drucke gelangt ist.

Hr. Weifs hat die Versuche wiederholt, welche die Bildung von Schwefelkrystalliten zum Gegenstande haben;

er ist jedoch der Ansicht, und glaubt diefs auch experimentell erweisen zu können, dafs die kleinen Kügelchen, welche die Elementarkörper des Schwefelkrystalliten bilden, und die ich Globuliten genannt habe, keine festen Schwefeltheilchen, sondern immer noch flüssige Tropfen seyen einer übersättigten Lösung, welche die Decke von erhärtetem Canadabalsam vor der Verdunstung geschützt habe. Ueber die theoretische Bedeutung dieses Zweifels werde ich mich weiter unten aussprechen, man mufs sich jedoch von vorn herein über den Gebrauch des Wortes einigen; und weil ich es nun nicht für zweckmäfsig, d. h. das theoretische Verständnifs fördernd, erachte, den festen starren Aggregatzustand für die Globuliten als wesentliches Attribut hinzustellen, — wiewohl man dieselben in der Regel in diesem Zustande allein wahrnehmen wird, — so bin ich mithin auch berechtigt, von einem »Erstarren« von einer »Umformung« usw. der Globuliten zu sprechen, und in diesem Sinne glaube ich allerdings, wie Weifs ganz richtig anführt, »dafs die Bezeichnung »Globuliten« selbst auf flüssig kuglige Verbindungen anwendbar ist«.

Wenn aber Weifs fortfährt »Gäben wir das letztere zu, so würde für uns »Tropfen« und »Globulit« in dem schwefelhaltigen Gemenge synonym« — so kann ich diese Folgerung doch unmöglich unterschreiben. Die Schwefelglobuliten können ursprünglich flüssig gewesen, sie können eine beliebige Zeit lang flüssig geblieben seyn, — die Frage aber, ob sie schliefslich in ihrer Tropfenform erstarrt sind oder nicht, ist unabhängig von der Benennung, und wenn es sich durch thatsächliche Untersuchung ergiebt, dafs erstarrte amorphe Schwefelkügelchen in jenem Gemenge vorhanden sind, so wird man dieselben wohl dem allgemeinen Sprachgebrauche nach nicht als »flüssige Tropfen« bezeichnen dürfen. Die theoretische Bedeutung der Frage nach dem Molecularzustande dieser Körper kann dabei zunächst ganz aus dem Spiele bleiben. Weifs folgert nun den allgemeinen Flüssigkeitszustand der Schwefelglobuliten daraus, dafs er die gröfseren Tropfen bei Berührung mit einer Stahl-

nadel noch nach acht Tagen zur »Erstarrung« bringen konnte, oder vielmehr, daſs jene Kugeln oder flachen Scheiben, welche bis dahin hell durchscheinend waren, bei der Berührung plötzlich dunkel getrübt wurden; denn eine nachträgliche krystallinische Umgestaltung zur regelmäſsigen Pyramide, wie solche bei geringerem Widerstande des Mediums an den kleinen Globuliten so schön zu beobachten, ist wohl nicht wahrgenommen worden. Weiſs sagt alsdann: »Natürlich (?) kann man nur mit den gröſseren Kügelchen operiren. Es ist aber kein Grund vorhanden, weshalb die kleineren nicht in demselben Zustande sich befinden sollten, da doch ihre Entstehung dieselbe ist .... Ist der Balsam später ganz erhärtet, so wird man durch Auflösen in Alkohol wahrscheinlich die Kügelchen von ihrer Hülle befreien, und so zum endlichen Erstarren auch nach Jahren bringen können.«

Diesen Voraussetzungen habe ich die folgenden Thatsachen entgegen zu stellen. Einige meiner Präparate sind jetzt über drei Jahre alt, und, obgleich nicht mit Deckgläschen bedeckt, völlig unverändert geblieben. Ob es möglich ist, daſs der Canadabalsam den leichtflüchtigen Schwefelkohlenstoff derart vor der Verdunstung geschützt, darüber läſst sich nicht wohl discutiren; wahrscheinlich möchte ich es nicht nennen. Ich habe nun einige dieser Präparate geopfert, um die Beschaffenheit der Globuliten genauer zu untersuchen. Der erhärtete Canadabalsam wurde unter dem Mikroskope mit einer feinen Nadel zerkratzt, und dabei wurden die Schwefelglobuliten nicht nur berührt und frei gemacht, sondern mehrmals ist es mir gelungen, die gröſseren, hell durchscheinenden Kugeln zu zersprengen und zu zertheilen in mehrere Stücke, ohne daſs irgend eine Veränderung in der Pellucidität oder gar eine nachträgliche Krystallisation zu bemerken gewesen wäre. Der Canadabalsam löste sich häufig unmittelbar aus der Gränzfläche des Krystalliten ab, so daſs die dendritischen Aggregate frei hervorragten. Ich habe ferner ein Präparat in Benzin, ein anderes in Alkohol gelegt, und die allmählige Lösung des

Harzes unter dem Mikroskope beobachtet. Auch hierbei wurden die Globuliten völlig isolirt, ohne irgendwie ihren Aggregatzustand zu ändern.

Nach diesen Versuchen halte ich mich zu der Annahme berechtigt, dafs die Schwefelglobuliten in meinen Präparaten als solche erstarrt sind.

Wenn es sich aber darum handelt, feste Schwefelglobuliten zu erhalten, so braucht man nur einfach gar keine Schwefelkohlenstofflösung zu dem Versuche zu verwenden. Wenn man wenig Schwefelblumen mit Canadabalsam innig vermischt und zum Schmelzen erhitzt, so erstarrt häufig ein Theil des Schwefels in fein zertheilten Kügelchen, völlig gleich dem kleinsten Globuliten in dem anderen Versuche, nur zeigen sie natürlich wegen des stärkeren Widerstandes der Umgebung niemals eine regelmäfsige Gruppirung.

Die Beobachtung von **Weifs** über die nachträgliche plötzliche Trübung der gröfseren Kugeln kam mir nicht überraschend; ich glaube jedoch, dafs man bei der Deutung derselben sehr vorsichtig seyn mufs, und jedenfalls sind die gröfseren flachen Ellipsoide mit den kleinen eigentlichen Globuliten nicht ohne Weiteres auf gleiche Linien zu stellen. Ich habe manche längere Auseinandersetzung in meiner Abhandlung unterdrückt, weil sie, obgleich an sich vielleicht bemerkenswerth, doch meinem eigentlichen Ziele ferner lag. Man findet dort aber die folgenden Sätze:

Bei den gröfseren Tropfen beobachtet man gewöhnlich im Momente der Erstarrung eine innere regelmäfsige Gruppirung oder Verdichtung, so dafs ein dunkles Kreuz oder ein Rechteck in der Scheibe hervortritt, wobei sich jedoch die äufserlich runde Form nicht verändert. Die Scheibe bleibt in diesem Zustand einfach brechend und noch eine Zeitlang hell durchscheinend, wahrscheinlich durch den letzten Rest des Schwefelkohlenstoffs, welcher zwischen den festen Schwefeltheilchen eingeschlossen ist. Im Moment, wo dieser letzte Rest entweicht, wird die Kugel opak, weifslich gelb, scheinbar ganz amorph. Diese Wahrnehmung, deren **Weifs** nicht erwähnt, erschien mir rücksichtlich der

gröfseren Tropfen am wichtigsten, und sie erhält nun ein besonderes Interesse, weil sie darauf hindeutet: erstens, dafs die gröfseren Tropfen nicht gleichartig erstarren, zweitens aber, dafs der Moment des Erstarrens und des Opakwerdens bei ihnen nicht nothwendig zusammenfällt. Wir sehen hier ab von der eigentlichen Krystallisation, die natürlich auch bei den gröfseren Kugeln in derselben Weise wie bei den kleineren eintritt, so lange der geringe Widerstand der Umgebung die freie Gestaltung erlaubt. Bei stärkerem Widerstande geschieht es aber doch nur äufserst selten, dafs die gröfseren Tropfen analog den kleinen Globuliten erstarren, nämlich, dafs sie auf die Dauer hell durchscheinend bleiben. Es kommt jedoch zuweilen vor, und ich habe so eben dargethan, dafs diese Globuliten in der That aus festem Schwefel bestehen. Als ich neuerdings meine alten Präparate durchsah, fand ich, dafs einzelne dieser gröfseren Globuliten sich vor den übrigen durch stärkere Lichtbrechung auszeichneten, und dieselben zeigten auch eine schwache Polarisationswirkung, also wieder ein Beweis ihres festen Zustandes, aber auch ein bemerkenswerther Unterschied gegenüber den anderen Globuliten, denen sie übrigens ganz gleich erschienen. Ich kann nicht sagen, ob diefs der ursprüngliche Erstarrungsmodus dieser Globuliten ist oder ob derselbe vielleicht auf einer langsamen Veränderung beruht, jedenfalls habe ich ihn früher nicht beobachtet, und wird er wohl nur selten vorkommen. Gewöhnlich werden die gröfseren Tropfen im Momente der Erstarrung völlig undurchsichtig, so dafs aus diesem Grunde auch das Polarisationsverhalten nicht einmal anzugeben ist. Welches ist nun aber die innere Structur dieser undurchsichtigen Scheiben? Sie sind ohne Zweifel nicht in derselben Weise einheitlich erstarrt, wie einerseits die scharf umgränzten Krystalle, andererseits die Globuliten; sollen wir sie nun für Aggregate kleinster Pyramiden oder kleinster Globuliten halten, oder sind die Elementarkörper durch irgend ein Uebergangsstadium zwischen diesen beiden Endgliedern zu

bezeichnen? Ich glaube nicht, dafs man diese Frage allgemein beantworten kann und darf, und gerade in dieser Richtung wünschte ich durch die Mittheilung der obigen Beobachtung einen Fingerzeig zu geben. Die innere Erstarrung (ohne Trübung) der gröfseren Tropfen ist in der That häufig sehr deutlich wahrzunehmen. Es ist ein Ruck, ein plötzlicher Stillstand der inneren Flüssigkeitsbewegung, und gewöhnlich tritt alsdann eine Kreuzschattirung, seltener ein dunkles Rechteck in der helleren Scheibe hervor. Dieser Zustand ist aber meistens von sehr kurzer Dauer. Nach wenigen Secunden oder Minuten geht gleichsam ein Schatten darüber hin, und die Scheibe wird wesentlich opak. Ich habe einige Mal noch Gelegenheit gehabt das optische Verhalten zu untersuchen, und fand die Scheiben während jenes Zwischenstadiums isotrop; ich will damit nicht sagen, dafs dieser Beobachtung eine allgemeinere Bedeutung beizulegen sey. Wie ich den Vorgang auffasse, ist in obigen Worten ausgesprochen. Dafs die Scheiben, wenn sie nicht in einheitlicher Moleculargruppirung erstarrt sind, opak erscheinen, ist leicht begreiflich, auch scheint es mir nicht annehmbar, dafs der stark brechende Schwefelkohlenstoff, so lange davon noch zwischen den erstarrten Schwefeltheilchen eingeschlossen ist, die Pellucidität vermittelt. Bei meinen Versuchen dauerte dieses Zwischenstadium höchstens einige Minuten, und die Trübung trat alsdann ohne äufsere Berührung ein; es ist jedoch wohl denkbar, dafs der erstarrte Canadabalsam die Verdunstung verzögert, die alsdann durch ein gewaltsames Zersprengen der Umhüllung beschleunigt werden kann.

Ich will also durch diese Mittheilungen der Auffassung von Weifs in Betreff der gröfseren Tropfen nicht geradezu entgegen treten, nur möchte ich die Beurtheilung des einzelnen Falles, worauf ja Weifs mit vollem Rechte ein so grofses Gewicht legt, und die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen namentlich für diesen Fundamentalversuch gewahrt wissen. Dafs die grofsen Tropfen oder Scheiben den kleinen Globuliten nicht ohne Weiteres gleich zu stellen sind,

diefs folgt im Allgemeinen wohl schon daraus, dafs die erwähnten Modificationen in der Erstarrung bei den kleinen Globuliten niemals wahrgenommen werden, und dieser Unterschied bliebe auch bemerkenswerth, wenn wir selbst annehmen wollten, dafs die hell durchscheinenden Kügelchen alle noch übersättigte Tropfen seyen. Woher rührt aber diese Verschiedenheit, worauf sind die Modificationen in der Erstarrung bei den gröfseren Tropfen zurückzuführen? Es scheint mir richtiger in diesen Fragen den Thatsachen Schritt vor Schritt zu folgen, als in apriorischer Schlufsfolgerung alle weitere Forschung abzuschneiden. Hr. Weifs sagt: »Es ist kein Grund vorhanden, weshalb die kleineren Kügelchen nicht in demselben Zustande sich befinden sollten, wie die gröfseren, *da doch ihre Entstehung dieselbe ist.*« Ich möchte umgekehrt raisonniren: Die gröfseren Kügelchen befinden sich augenscheinlich nicht in demselben Zustande, wie die kleineren, und deshalb *mufs wohl ihre Entstehung nicht genau dieselbe seyn.* Die einen wie die anderen sind durch Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs innerhalb eines zähflüssigen Magmas ausgeschieden, es handelt sich hier aber um quantitative Verschiedenheiten in dem Verhältnifs von innerer Molecularkraft zu äufserem Widerstande, für welche die bestimmenden Momente freilich weder im Allgemeinen noch für den speciellen Fall schon näher zu bezeichnen sind. Der Unterschied der Masse ist für die Erklärung wohl nicht allein oder direct in Anspruch zu nehmen; denn wie erwähnt ist auch eine globulitische Erstarrung zwar selten, aber doch zuweilen bei den gröfseren Tropfen zu beobachten. Wohl aber erscheint mir der Einflufs der Begränzungsflächen als störendes Moment bei den gröfseren Tropfen von viel gröfserer Bedeutung als bei den kleineren. Auch sind die gröfseren Tropfen nicht direct durch moleculare Gruppirung, sondern durch Zusammentreten kleiner Tropfen entstanden, und mag damit auch streng genommen nicht ein durchgreifender essentieller Unterschied ausgedrückt seyn, so ist doch deutlich dafs für den ersteren Vorgang wiederum alle störenden Einflüsse

der Umgebung, Strömung, Flächenanziehung usw. von viel gröfserem Einflufs sind. Durch diese Umstände wird die Einheit und Regelmäfsigkeit der inneren Molecularbewegung gestört, und bevor eine gleichmäfsige Regulirung zu Stande gekommen, wird in der Regel das Lösungsmittel verdunstet und dadurch die Erstarrung bedingt seyn. Bei den kleineren Globuliten ist für die Gestaltung und Gruppirung sehr vorwiegend das Verhältnifs der inneren Molecularthätigkeit zum äufseren Widerstande maafsgebend, bei den gröfseren Scheiben ist dieses Verhältnifs getrübt, doch ist die Möglichkeit einer vorherigen Regulirung, und damit einer einheitlichen Erstarrung nicht unbedingt ausgeschlossen. Es mag diefs als ein Versuch gelten, die erwähnten Modificationen der Erstarrung zu deuten, man braucht jedoch nur die Beobachtung zu wiederholen, um zu erkennen, dafs noch manche Erscheinungen dabei einer genaueren Erklärung bedürfen. Aber diese Besonderheiten, deren specielle Bedeutung ich gewifs nicht verkenne, haben für die Hauptfrage, um die es sich handelt, und der dieser Versuch eigentlich seine Erfindung verdankt, doch nur ein untergeordnetes Interesse, und deshalb bin ich, wie erwähnt, in meiner Abhandlung auch nicht näher darauf eingegangen. Wenngleich die theoretischen Gesichtspunkte dort nur kurz und beiläufig angedeutet sind, so wird doch ein aufmerksames Studium zu der Ueberzeugung führen, dafs es für meine Zwecke ziemlich irrelevant ist, ob die Globuliten erstarrte Schwefelkügelchen oder noch übersättigte Tropfen sind. Ich bin der Ansicht, und glaube diefs nunmehr auch experimentell dargethan zu haben, dafs in unserem Fall die Globuliten schliefslich in der That erstarrt sind, aber ich habe auch ausdrücklich hervorgehoben, dafs sie ursprünglich übersättigte Tropfen waren, und ich habe es damit wenigstens zweifelhaft gelassen, ob der betreffende Körper in festem oder in flüssigem Zustande in jene eigenthümliche *Aggregatform* eintritt, welche für die *Krystalliten* bezeichnend, und ob überhaupt der eine oder der andere dieser beiden Zustände für die Bildung der Krystalliten

nothwendige Bedingung ist. *Das Wesen der Krystalliten aber ist darin gelegen, daſs sphäroidische, amorphe Elementarkörper nach gewissen Richtungen axonal gruppirt sind*; und wollen wir diese Thatsache auf die Globuliten, als auf jene Elementarkörper erklärend zurückführen, so müssen wir sagen, daſs dieselben in Folge einer inneren Moleculartháthätigkeit einander nach bestimmten Richtungen vorzüglich anziehen. Diese Anziehung und, sofern sie nicht allzu sehr durch äuſsere Einwirkung gestört ist, auch die regelmäſsige Gruppirung tritt bei dem Versuche mit dem Schwefel meistens sehr deutlich hervor [1]), und hierdurch ist die überraschende Analogie mit den Schlacken-Krystalliten gegeben. Denkt man sich die Globuliten als flüssige Tropfen, so wird zwar die directe Beziehung der Aggregatform zu der Krystallform des Schwefels alterirt, jene Analogie aber bleibt vollwerthig bestehen. Uebrigens werden wir die Tropfen, es sey nun unmittelbar vor ihrer Erstarrung oder auch auf die Dauer, doch jedenfalls als übersättigte Lösungen betrachten müssen, für welche die Molecularbewegung des Schwefels bei der Anziehung bestimmend seyn dürfte. Wenn man nun die Uebereinstimmung der Formen berücksichtigt zwischen den beschriebenen Schwefelgebilden, den globulitischen Kalkniederschlägen, deren auch Weiſs gedenkt, und den chemisch sehr verschiedenen Schlacken-Krystalliten, so wird man meine allgemeineren Schluſsfolgerungen, soweit ich deren gebe, vielleicht nicht für allzu gewagt erklären; auch glaube ich in dieser Hinsicht auf den synthetischen Charakter des Versuches verweisen zu dürfen.

Dabei bin ich aber vollkommen überzeugt, daſs der Schwefelversuch noch eine besondere Erklärung »aus sich selbst d. i. aus den besonderen Eigenschaften« des Schwe-

1) Die Abbildung, welche Weiſs giebt, ist in dieser Beziehung nicht sehr glücklich gewählt, doch geht aus der Beschreibung (S. 326) hervor, daſs ihm die Gruppirung »ganz nach Art von dendritischen Krystallgruppen in geraden, unter Winkeln zusammenstoſsenden Linien« ebenfalls nicht fremd geblieben ist.

fels fordert. Es fragt sich hier namentlich, warum beim Schwefel, beim kohlensauren Kalk oder bei gewissen anderen Verbindungen die krystallitischen Aggregatformen so viel häufiger zu beobachten oder leichter hervorzurufen sind als bei den meisten übrigen Körpern. Man wird diese Frage in Verfolg meiner Abhandlung berücksichtigt finden. Dann wird sich auch wohl ein entfernterer Zusammenhang ergeben zwischen den bisher besprochenen Erscheinungen und der interessanten Beobachtung von Frankenheim über die dimorphe Ausscheidung des Salpeters im verdunsteten Tropfen. Wie dieser Versuch bei Weifs zwischen den Beobachtungen und Erklärungen der Krystalliten zu stehen kommt, wird sicher manchem Leser undeutlich geblieben seyn. Der Uebergang ist aber leicht zu finden, wenn man die Anschauung gestattet, *daſs der Polymorphismus ebenso wie die Entstehung des Krystalliten durch seine Modification des äuſseren Widerstandes, durch das veränderte Verhältniſs der inneren zur äuſseren Molecularbewegung bedingt ist.* Ich glaube es hier aussprechen zu müssen, daſs ich diese Anschauung, speciell mit Hinweis auf die verschiedenen physikalisch-chemischen Reactionen, welche für die Abscheidung von Kalkspath oder Aragonit aufgefunden worden sind, im vorigen Jahre Hrn. Dr. Weifs mitgetheilt habe.

Was nun die eigentlichen Resultate betrifft, zu denen der Verfasser in seinem kritischen Referate gelangt, so werde ich mich darüber nach dem Gesagten nicht weiter zu verbreiten haben, zumal dieselben sich in der Sache mehr als es der Form nach scheinen möchte, als persönliche Ansichten qualificiren. Die Krystalliten sollen eingetheilt werden in krystallinische und amorphe. (Weifs scheint hier doch wieder an *erstarrte* Schwefel-Globuliten und Longuliten zu glauben, vergl. S. 331.). Die krystallinischen Krystalliten würde ich lieber als krystallitenartige d. h. durch krystallitisches Wachsthum entstandene Krystall-Aggregate bezeichnen. Die »amorphen« oder nicht krystallinischen Krystalliten näher zu untersuchen, ihre Bildungsweise und

ihre Beziehung zu den eigentlichen Krystallen wo möglich zu erklären, das ist eben das Problem, welches mich seit einer Reihe von Jahren vorzüglich beschäftigt. Wenn wir einmal aufhören wollen, bei der Erklärung des Aggregatzustandes mit den beiden »Wörtern« *krystallinisch* und *amorph* Genüge zu nehmen, so scheinen mir die Thatsachen, welche ich in den erwähnten Abhandlungen mittheile, für jede weitere Theorie eine sehr beachtenswerthe Handhabe zu bieten. Ich maſse mir keineswegs an, dieselbe vollständig oder auch in Besonderheiten stets richtig verwerthet zu haben.

Kann aber die thatsächliche Existenz des Krystalliten nicht bezweifelt werden, so wird man sich vom Standpunkt heutiger Naturforschung wohl leicht darüber trösten können, wenn, wie Hr. Weiſs sagt, »*in theoretischer Beziehung* die Annahme eines wirklichen Ueberganges oder vermittelnden Zustandes von amorphen und krystallinischen Körpern bisjetzt noch nicht nachgewiesen zu seyn scheint.«

Unter den Kriterien für die Abgränzung der verschiedenen Molecularzustände gebührt unstreitig der doppelten Brechung oder der Polarisationswirkung eine hervorragende Stelle, aber wir können doch unmöglich bei der naiven Anschauung stehen bleiben, alles Doppelbrechende für fest und krystallinisch, alles Isotrope für amorph resp. flüssig zu erklären, wobei wir nur zudem über die eigentliche Bedeutung dieses Wortes gar keine Rechenschaft geben. Wir wissen, daſs Krystallisation die Isotropie nicht allgemein ausschlieſst, und andererseits sind ja auch die Polarisationserscheinungen in Gläsern, organischen Membranen usw. allbekannte Erscheinungen. Auch bedarf es nicht der Erinnerung, daſs sehr viel Körper uns sowohl im amorphen als im krystallinischen Zustande bekannt sind. Wenn uns nun im Allgemeinen z. B. die gepreſsten Gläser eine gewisse Uebergangs-Erscheinung zwischen den amorphen und krystallisirten Körpern darbieten, so hat der Gedanke gewiſs nichts Befremdendes, derartige Uebergangszustände auch für einzelne constante Verbindungen oder Elemente

aufzusuchen, mit anderen Worten, die Entwicklungsstufe und die Bedingungen zu erforschen, welche für das Zustandekommen der molecularen Spannung oder Verdichtung, welche uns in den doppeltbrechenden Krystallen entgegentritt, maafsgebend sind.

Am Schlusse des erwähnten Referates finde ich eine recht sonderbare Reflexion. »Man wird oder soll vielleicht,« sagt Dr. Weifs, »durch den Verfasser der »Krystalliten« leichthin an jene Theorie der allmähligen Umbildung der Arten in der organischen Formenwelt erinnert werden; allein ...« usw. Das »*man wird*« fällt wohl nicht mir zur Verantwortung; das »*soll vielleicht*« aber dürfte schwerlich genügende Veranlassung zur Correction darbieten. Ich sage am Schlusse meiner Abhandlung, dafs die Gränze zwischen Krystalliten und Krystallen schwer zu ziehen, dafs übrigens eine scharfe Gränze hier nach allen Analogien in der Natur nicht vorauszusetzen, und daher auch nicht zu vermissen sey. »Je mehr ich mich mit den hierher gehörigen Erscheinungen beschäftigte, desto mehr gelangte ich zu der Ueberzeugung, dafs durch dieselben die Kluft, welche bisher zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen zu liegen schien, allmählig ausgefüllt werden und auch auf diesem Gebiete der einheitliche Entwicklungsgang der Natur mehr und mehr hervortreten dürfte.«

Wen diese harmlosen Sätze an die Darwin'sche Theorie erinnern, der mufs auch wissen, wie er sich mit der Erinnerung abfindet; gefällt sie ihm nicht, so kann er sie sich aus dem Sinne schlagen, eine specielle Anweisung hierzu ist schwerlich erforderlich.

Delft im Juni 1871.

VII. Ueber die Gränzen der Empfindlichkeit des Auges für Spectralfarben; von S. Lamansky in Heidelberg.

Aus den einzelnen Beobachtungen, welche gelegentlich bei verschiedenen Untersuchungen über die Farbenempfindung angestellt wurden, ist es bekannt, dafs die Perceptionsfähigkeit unseres Auges der Art ist, dafs die Farbenstrahlen von gleicher lebendiger Kraft bei verschiedener Schwingungszahl oder Wellenlänge mit ungleicher Leichtigkeit empfunden und über gewisse Gränzen hinaus nicht mehr wahrgenommen werden. Um diese Beziehung des Empfindungsvermögens des Auges zu homogenen Lichtstrahlen genauer zu ermitteln, ist es nöthig, eine Methode zu finden, mittelst welcher man die absoluten Gränzwerthe der Empfindlichkeit für einzelne Spectralfarben bestimmen könnte, weil wir kein festes Maafs für die Empfindlichkeit setzen können, nach welchem es möglich wäre, die einzelnen homogenen Lichtstrahlen mit einander zu vergleichen, und defshalb müssen wir uns begnügen, dieses Vergleichen nach einem bestimmten Werthe der Empfindlichkeit anzustellen.

Die Bestimmung der absoluten Gränze der Lichtempfindung und überhaupt die Ermittlung des Verhältnisses zwischen der Intensität des objectiven Lichtes (Fechner'sches Gesetz), wurden bis jetzt am weifsen Lichte angestellt und sie beruhen auf der Bestimmung der eben merklichen Helligkeitsunterschiede. Es existiren, meines Wissens, von solchen Bestimmungen für Farben nur die Versuche von Aubert [1]), welcher mittelst der Masson'schen Scheibe die Gränze der Empfindlichkeit für die Farbennüancen, Farbentöne und Farbenintensitäten zu bestimmen suchte. Aubert selbst giebt an, dafs, wenn auf der weifsen Scheibe farbige Sectoren angebracht werden und die Scheibe in schnelle Rotation gesetzt wird, farbige Kränze entstehen,

1) H. Aubert, Physiologie der Netzhaut, Breslau, 1865, S. 133.

durch welche überhaupt die Sichtbarkeit der Farben bestimmt wird. Aber, da nach Aubert's Ansicht ein Pigment immer dunkler ist als Weifs, so hält er diese Versuche auch gültig für die Bestimmung der Helligkeitsunterschiede der Farben. Wir werden unten sehen, dafs diese Voraussetzung von Aubert nicht stichhaltig ist. Ueberhaupt scheint es mir, dafs eine Bestimmung der absoluten Gränze der Farbenempfindung mit Hülfe der Pigmentfarben nicht mafsgebend seyn kann, weil wir nicht im Stande sind, solche Farben rein darzustellen, ihre Helligkeit nach Belieben zu variiren und mit einander zu vergleichen. Es können solche Versuche nur an Farben des Sonnenspectrums angestellt werden, weil wir hier mehr im Stande sind, die Helligkeit der Farben anzugeben und sie allmählig nach Belieben abzustufen.

Ich werde hier die Methode kurz beschreiben, mittelst welcher die kleinsten Helligkeitsunterschiede in einzelnen Spectralfarben sich genau beobachten und dadurch die Empfindlichkeit unseres Auges für homogene Lichtstrahlen prüfen lassen.

Diese Methode, welche mir vom Geh.-Rath H. Helmholtz vorgeschlagen wurde, beruht auf dem bekannten physikalischen Principe, dafs das polarisirte Licht in den Krystallen von doppelter Brechung in zwei Bündel von verschiedener Helligkeit zerfällt.

Ich isolirte eine Farbe aus dem Sonnenspectrum in einen schmalen Streifen, indem ich im Fernrohre des gewöhnlichen Spectralapparates zwei Spalten aufstellte. Es wurde zu diesem Zwecke aus dem Fernrohre das Ocular weggenommen, und durch eine Spalte das ganze Spectrum in Form eines schmalen Streifens dargestellt; die zweite Spalte diente dazu, um einzelne Farben aus diesem schmalen Spectrum zu isoliren. Ich betrachtete diesen farbigen Streifen mittelst eines doppelten Kalkspathprismas. Die dadurch entstandenen zweifarbigen Bilder waren von derselben Helligkeit, so lange das auf das Prisma einfallende Licht natürliches Licht war, und wenn ich dieses Licht polarisirte, indem ich es

durch einen Satz von planparallelen Glasplatten unter einem gewissen Winkel brechen liefs, entstand eine merkliche Verdunkelung des einen farbigen Bildes. Es ist nöthig zu bemerken, dafs die beiden farbigen Bilder dicht an einander gränzten, so dafs zwischen ihnen keine andere Gränze bemerkt werden konnte, als nur ihr Helligkeitsunterschied.

Der Versuch selbst wurde im dunkeln Raume ausgeführt. Die Sonnenstrahlen vom Heliostatenspiegel wurden nicht direct auf die Spalte des Spectralapparates gelenkt, sondern es wurde durch sie eine Scheibe von mattem Glase beleuchtet, um eine gleichmäfsige Lichtquelle zu haben. Zwischen der matten Glasscheibe und der Spalte des Spectralapparates wurde ein Satz von planparallelen Glasplatten auf der Kreistheilung eines Theodolithes aufgestellt. Mit dieser Kreistheilung wurde der Einfallswinkel, respective der Winkel, welchen der einfallende Lichtstrahl mit der Normale der Glasplatten bildete, gemessen.

Nachdem durch Einstellung unter gewissem Winkel eine deutliche Verdunklung des einen farbigen Bildes hervorgerufen wurde, liefs ich den Einfallswinkel allmählig abnehmen, bis diese Verdunklung eben verschwunden war, oder mit anderen Worten, bis der Unterschied in der Helligkeit beider farbigen Bilder nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Der Einfallswinkel, bei welchem diefs stattgefunden hatte, kann als Gränzwerth der Empfindlichkeit des Auges für die betreffende Farbe angesehen werden, weil dieser Winkel der bestimmten Quantität des polarisirten Lichtes entspricht, durch welche dieser eben merkliche Helligkeitsunterschied in zwei farbigen Bildern hervorgerufen wurde.

Die Quantität des partiell polarisirten Lichtes im durchgelassenen Strahle für einen gegebenen Einfallswinkel kann nach den bekannten Reflexionsformeln von Fresnel [1]) berechnet werden. Setzen wir die Quantität des einfallenden Lichtes gleich 1, und bezeichnen wir durch m die Quantität desjenigen reflectirten Lichtes, welches senkrecht der

1) Fresnel, Annales de chimie et physique. Bd. 46, S. 225.

Einfallsebene — und mit rp — welches parallel dieser Ebene polarisirt ist; ferner bezeichnen wir mit i den Einfallswinkel, mit i' den Brechungswinkel und mit μ den Brechungscoëfficient der Glasplatten, so entsteht zuerst das bekannte Verhältnifs:

$$\sin i = \mu \sin i',$$

dann wird die Quantität des senkrecht der Einfallsebene polarisirten Lichtes

$$rs = \tfrac{1}{2} \frac{\sin^2 (i - i')}{\sin^2 (i + i')}$$

und die Quantität des parallel der Einfallsebene polarisirten Lichtes

$$rp = \tfrac{1}{2} \frac{\tang^2 (i - i')}{\tang^2 (i + i')}$$

Die Summe $rs + rp$ ist die Quantität des gesammten reflectirten Lichtes und die Differenz der beiden Ausdrücke $(rs - rp)$ giebt uns die Menge des polarisirten Lichtes im reflectirten Strahle. Die entsprechende Menge des polarisirten Lichtes wird auch im durchgelassenen Strahle enthalten seyn, weil

$$\left[1 - \tfrac{1}{2} \frac{\sin^2 (i - i')}{\sin^2 (i + i')}\right] - \left[1 - \tfrac{1}{2} \frac{\tang^2 (i - i')}{\tang^2 (i + i')}\right]$$

zu demselben Ausdrucke führen wird. Dieser Grundsatz, dafs der reflectirte und durchgelassene Strahl dieselbe Menge des polarisirten Lichtes enthalten würde, ist auch durch Versuche von Arago nachgewiesen.

Nach dem eben Angeführten ist die Quantität des polarisirten Lichtes nur für eine reflectirende Fläche gegeben; — für mehrere Glasplatten wird sie nach folgenden Formeln berechnet.

Die Menge des reflectirten Lichtes wird gleich

$$\frac{nr}{1 + (n - 1) r}$$

und die Menge des durchgelassenen Lichtes gleich

$$\frac{1 - r}{1 + (n - 1) r}$$

wo n die Zahl der Glasplatten und r überhaupt die Menge des reflectirten Lichtes bedeutet [1]).

Setzen wir nun für r die entsprechenden Werthe rs und rp, so finden wir, daſs die gesammte Menge des reflectirten Lichtes von n Platten wird gleich:

$$\frac{1}{2}\frac{nrs}{1+(n-1)rs}+\frac{1}{2}\frac{nrp}{1+(n-1)rp}=\frac{1}{2}Rs+\frac{1}{2}Rp.$$

und die Menge des polarisirten Lichtes im reflectirten Strahle

$$\frac{1}{2}\frac{nrs}{1+(n-1)rs}-\frac{1}{2}\frac{nrp}{1+(n-1)rp}$$
$$=\frac{\frac{1}{2}n(rs-rp)}{[1+(n-1)rs][1+(n-1)rp]}=\frac{1}{2}Rs-\frac{1}{2}Rp.$$

Die Menge des durchgelassenen Lichtes von n Platten wird

$$\frac{1}{2}\frac{1-rs}{1+(n-1)rs}+\frac{1}{2}\frac{1-rp}{1+(n-1)rp}=\frac{1}{2}Ds+\frac{1}{2}Dp,$$

und die Menge des polarisirten Lichtes im durchgelassenen Strahle

$$\frac{1}{2}\frac{1-rs}{1+(n-1)rs}-\frac{1-rp}{1+(n-1)rp}$$
$$=\frac{\frac{1}{2}n(rs-rp)}{[1+(n-1)rs][1+(n-1)rp]}=\frac{1}{2}Ds-\frac{1}{2}Dp.$$

Nach diesen letzten Gleichungen wurde die Menge des polarisirten Lichtes im durchgelassenen Strahle berechnet; sie entspricht, wie es schon hervorgehoben wurde, der Menge des polarisirten Lichtes im reflectirten Strahle. In unseren Versuchen war die Zahl der Glasplatten gleich 2 und die Glasplatten waren von Crownglas, dessen Brechungscoëfficient ich gleich 1,532 setzte.

Also ist uns durch einfache Messung des Einfallswinkels, unter welchem der durchgelassene Lichtstrahl polarisirt war, ein Mittel gegeben die kleinsten Helligkeitsunterschiede in den Farben zu bestimmen und dadurch die Empfindlichkeit

1) Die Ableitung dieser Formeln wurde schon von mehreren Physikern ausgeführt. Vgl. H. Helmholtz, Beschreibung eines Augenspiegels. Berlin, 1856, S. 45. Billet, *Traité d'Optique physique. Paris* 1858, *p.* 416. Stokes, *On the intensity of the light reflected from or transmitted through a pile of plates. Phil. Mag.* (4), 1862, *p.* 480.

unseres Auges für einzelne homogene Lichtstrahlen zu prüfen. Nun untersuchte ich mit Hülfe dieser Methode, wie sich die Intensität der Farbenempfindung mit der Veränderung der Intensität des objectiven farbigen Lichtes verändert. Zu diesem Zwecke bestimmte ich die Gröfse des Einfallswinkels, bei welchem die erwähnte Verdunklung des einen farbigen Bildes eben verschwunden war, bei verschiedenen Breiten der vorderen Spalte des Spectralapparates, respective bei verschiedener Helligkeit der Farben. Ich will hier noch hervorheben, dafs alle diese Versuche für jede einzelne Farbe allein ausgeführt und die übrigen Farben abgesperrt wurden, um den Einflufs des Contrastes auszuschliefsen, und da alle Versuche an gleich hellen Sonnentagen ausgeführt wurden und die Abstufung der Helligkeit für alle Farben in demselben Maafse bewerkstelligt wurde, so können die damit gewonnenen Resultate mit einander verglichen werden. Um eine bessere Uebersicht dieser Resultate zu bekommen, stelle ich die betreffenden Gröfsen des Einfallswinkels in eine Tabelle zusammen.

Die Gröfse des Einfallswinkels bei verschiedenen Breiten der Spalte.

Breite der Spalte in mm.	0,12	0,24	0,36	0,48	0,60	0,72	0,84	0,96	1,08	1,20
Violett	29° 10′	21° 54′	18° 5′	18° 0′	17° 10′	16° 30′	16° 16′	16° 0′	16° 0′	16° 30′
Blau	25 30	21 4	15 2	15 0	13 24	12 24	11 54	11 29	11 29	10 15
Grün	28 37	25 12	19 30	14 42	12 10	10 12	10 8	10 8	10 8	10 8
Gelb	22 24	21 9	18 58	12 3	10 36	10 1	10 16	10 1	10 16	10 16
Orange	25 17	23 17	23 10	22 13	20 36	19 0	19 0	19 0	19 0	19 0
Roth [1])	29 8	25 50	23 12	22 27	20 24	19 48	19 48	19 48	19 48	19 48

1) Um reines Roth zu bekommen, wurde der Spalte des Spectralapparates ein rothes Glas vorgesetzt.

Ein Blick auf nachstehende Tabelle zeigt uns schon, dafs die Empfindlichkeit des Auges für verschiedene Farben sehr verschieden ist. Für alle Farben nahm die Empfindlichkeit mit der Zunahme der Intensität des objectiven farbigen Lichtes zu. Aufserdem sehen wir, dafs bei gröfseren Breiten der Spalte die Empfindlichkeit etwas abgenommen hat; aber es ist eine ganz bekannte Thatsache, dafs die Empfindlichkeit bei sehr starker Beleuchtung kleiner wird.

Ich nehme das arithmetische Mittel aus den vier letzten Einfallswinkeln, welche bei vier verschiedenen Breiten der Spalte fast dieselben waren und berechne nach der oben angegebenen Formel die Quantität des polarisirten Lichtes, und den dadurch hervorgerufenen Helligkeitsunterschied kann ich als Gränzwerth oder als Maximum der Empfindlichkeit meines Auges für einzelne Spectralfarben betrachten, weil das Vermögen die eben merklichen Differenzen in der Helligkeit einzelner Farben zu unterscheiden, trotz der Zunahme der Intensität des objectiven farbigen Lichtes, constant geworden ist. Ich bekomme folgende Werthe für:

Violett	$\frac{1}{109}$
Blau	$\frac{1}{212}$
Grün	$\frac{1}{286}$
Gelb	$\frac{1}{286}$
Orange	$\frac{1}{78}$
Roth	$\frac{1}{70}$.

Nach diesen absoluten Gränzwerthen der Farbenempfindlichkeit können wir die Farben mit einander vergleichen und wir sehen, dafs unser Auge für Roth weniger empfindlich als für andere Farben ist. Diese auf den ersten Blick sehr auffallende Erscheinung steht doch, wie es mir scheint, im Zusammenhange mit einigen Thatsachen, welche uns bereits aus der Farbenphysiologie bekannt sind. Es ist von vielen Forschern, Pyrkinje, Dove, Helmholtz[1]), constatirt worden, dafs Blau bei schwächerem Lichte schon gesehen wird und Roth erst bei stärkerem. Es wird gewöhnlich angeführt, dafs in Bildergallerien bei sinkendem Abend zu-

1) Vergl. Helmholtz. Physiolog. Optik, S. 314.

erst die rothen Farben verschwinden und dann erst die blauen. Ferner, dafs die Seitentheile der Retina ganz rothblind sind; dann die Thatsache selbst, dafs unter allen Farbenblinden die Rothblinden die häufigsten sind, spricht schon sehr dafür, dafs die Empfindung für Roth schwächer entwickelt ist, als für andere Grundfarben. Es liegen aufserdem schon einige klinische Beobachtungen vor, dafs bei der beginnenden Atrophie der Sehnerven das Auge zuerst für Roth blind wird und darauf erst für die anderen Farben.

Bei dieser Gelegenheit will ich hier noch anderer meiner Versuche erwähnen, welche ich im vorigen Sommer hier angestellt habe und welche mir ebenfalls zeigten, dafs die Empfindung für Roth sehr träge ist. Ich suchte die Zeit zu bestimmen, welche nöthig ist, um die verschiedenen Farben wahrzunehmen, oder mit anderen Worten, die Dauer des Erregungsvorganges, welche durch verschiedene Farben in der Retina hervorgerufen wird, zu ermitteln. Die Methode, welcher ich mich dazu bediente, war dieselbe, mit welcher Exner[1]) die Zeit bestimmte, welche zu einer Gesichtswahrnehmung nöthig ist. Nach dieser Methode wird bekanntlich die Zeit bestimmt, welche vergeht, bis das Maximum der Empfindung eintritt. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir endlich gelungen, bei der Anwendung sehr starker Beleuchtung entweder mit directem Sonnenlichte oder von großen Petroleumlampen die Dauer der Reizung von Pigmentfarben, Roth und Blau, zu bestimmen, und in allen solchen Versuchen war die Dauer der Reizung von Roth immer wenigstens dreimal gröfser als von Blau. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen, und ich erwähne sie hier nur, weil sie mir ebenfalls erlauben, den Schlufs zu ziehen, dafs die Empfindung für Roth sehr träge ist.

Um mich übrigens von der Richtigkeit der Methode zu überzeugen, mit welcher ich die Gränzwerthe der Empfind-

1) S. Exner, Ueber die zu einer Gesichtswahrnehmung nöthige Zeit. Sitzungsberichte d. Wien. Akad. Bd. 58.

lichkeit für verschiedene Spectralfarben bestimmt habe, suchte ich noch mit der Masson'schen Scheibe die Gränzempfindlichkeit für Roth in folgender Weise zu ermitteln: Ich nahm eine Scheibe von weifsem Papier [1]), auf welcher die einzelnen schwarzen Striche mit der Ziehfeder radienweise gezogen wurden, welche bei der Rotation der Scheibe eine Reihe von grauen Kreisen entstehen liefsen. Aus der Breite der schwarzen Striche und der Entfernung eines Punktes dieser schwarzen Striche von dem Mittelpunkt der Scheibe läfst sich die Differenz der Helligkeit zwischen den grauen Kreisen und der weifsen Scheibe bestimmen und dadurch die Empfindlichkeit des Auges ermitteln. Wenn ich eine solche Scheibe in Rotation versetzte und sie mit blofsem Auge betrachtete, so konnte ich noch den grauen Kreis wahrnehmen, welcher dem Unterschiede der Helligkeit [1]) $\frac{1}{135}$ entspricht, und wenn ich zwischen der Scheibe und dem Auge das rothe Glas vorsetzte, so konnte ich nur den Unterschied $\frac{1}{60}$ oder $\frac{1}{75}$ wahrnehmen. Diese Zahlen stimmen überein mit den Zahlen, welche ich für den Gränzwerth der Empfindlichkeit für Roth nach der oben beschriebenen Methode gefunden habe. Jedenfalls kann man mit Hülfe der Masson'schen Scheibe die Gränzempfindlichkeit nicht so genau bestimmen, wie mit dem polarisirten Lichte.

Leider besitzen wir aufser dem rothen Glase keine andersfarbigen Gläser, welche nur homogene Lichtstrahlen durchliefsen, so dafs die Angaben für die übrigen Farben mit der Masson'schen Scheibe sich nicht controliren lassen. Doch will ich aber noch erwähnen, dafs, wenn ich zwischen der rotirenden Scheibe und dem Auge ein gelbes Glas vorsetzte, die Zahl der grauen Kreise, welche ich wahrnehmen konnte, gröfser ist, als wenn ich die Scheibe mit blofsem Auge betrachte.

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dafs die Empfindlichkeit unseres Auges für *Grün*, *Gelb*, *Blau* gröfser und für *Violett*, *Orange*, *Roth* kleiner ist, als für *Weifs*,

1) Vgl. Helmholtz. Physiolog. Optik, S. 314.

so dafs sich bei den Versuchen über die Farbenempfindung die Helligkeit des *Weifs* nicht gleich 1 setzen und die Helligkeit aller übrigen Farben damit vergleichen läfst, wie es Aubert in oben erwähnten Versuchen gethan hat.

Heidelberg, im Juli 1870.

VIII. *Das kugelförmige Elektrodynamometer; von O. Frölich.*

Das Elektrodynamometer von W. Weber besitzt bekanntlich vor dem Galvanometer den grofsen Vorzug, dafs es *unabhängig ist von den Veränderungen des magnetischen Moments eines Körpers*, sich also mit der Zeit beinahe gar nicht verändert. Zu diesem Vorzug kann leicht noch ein anderer, beinahe wichtigerer, hinzugefügt werden, *die Unabhängigkeit vom Erdmagnetismus*: denn, wenn die Bifilarrolle in zwei Hälften getheilt und die Stromrichtung in der einen Hälfte entgegengesetzt derjenigen in der anderen gemacht wird, so hebt sich die Wirkung des Erdmagnetismus auf; natürlich mufs dann, damit bei Durchleitung der Ströme die Wirkung der Multiplicatorrolle sich nicht ebenfalls selbst aufhebe, diese letztere auch in zwei Hälften mit entgegengesetzter Stromrichtung getheilt werden. Durch dieses Mittel können jedoch alle elektrodynamischen Mefsapparate, welche aus zwei mit Strömen bedeckten Flächen, einer festen und einer drehbaren, bestehen, unabhängig vom Erdmagnetismus gemacht werden, wenn nur der drehbare Theil symmetrische Gestalt hat in Bezug auf eine durch die Drehungsaxe gehende Ebene.

Ein Nachtheil, den das Weber'sche Elektrodynamometer mit dem Galvanometer theilt, ist die *complicirte Natur* des Gesetzes, welches die sogenannte *Multiplicatorfunction* oder das von der Multiplicatorrolle ausgeübte Dre-

hungsmoment befolgt; dieser Umstand ist zwar bei kleinen Ablenkungen, wenn Spiegelablesung angewendet wird, nicht störend, wohl aber bei gröfseren, wenn die Ausschläge eines Zeigers auf einer Kreistheilung gemessen werden. Es wirft sich daher die Frage auf, ob man dem Elektrodynamometer nicht eine Form geben könne, in welcher die Multiplicatorfunktion ein einfaches Gesetz befolge, so dafs man dieselbe ohne Mühe theoretisch ableiten und ihre Form der empirischen Bestimmung am Apparate zu Grunde legen könne; ein solches Dynamometer würde dann den Vorzug der Unabhängigkeit von magnetischen Kräften mit denjenigen einer *a priori* für beliebig grofsen Ausschlag bekannten Multiplicatorfunction verbinden, zwei Eigenschaften, welche keinem der gebräuchlichen Strommessungsapparate vereinigt zukommen.

Nun ist vorauszusehen, dafs das Gesetz der Wirkung der Ströme aufeinander einfacher ausfallen wird, wenn die beiden, mit Strömen bedeckten Flächen während der Drehung des einen ihre relative Lage nicht verändern, d. h. wenn beide Rotationsflächen sind, deren Axe zur Drehungsaxe gemacht wird, und wenn ferner für die beiden Flächen zwei ähnliche Rotationsflächen gewählt werden. Solche Instrumente haben dann noch den Vorzug, dafs die beiden, mit Strömen bedeckten Flächen an allen Stellen beinahe zur Berührung gebracht werden können, und zwar bei jedem beliebigen Ausschlag; diese Eigenschaft, welche weder dem Galvanometer, noch dem Rollendynamometer zukommt, wird im Allgemeinen die Empfindlichkeit erhöhen.

Die einfachsten, nach dieser Vorschrift zu construirenden Elektrodynamometer sind das *cylindrische*, das *kegelförmige* und das *kugelförmige*; die Form der einzelnen Ströme ist je die Durchschnittsfigur einer mit der Rotationsaxe parallelen Ebene mit der betreffenden Rotationsfläche, es nimmt daher der einzelne Umgang beim Cylinder die Gestalt eines Rechtecks, beim Kegel diejenige eines durch eine Gerade abgeschnittenen Hyperbelzweiges, bei der Kugel diejenige eines Kreises an. Es wäre keine uninteres-

sante Aufgabe, die Theorie dieser drei einfachsten Rotationsdynamometer durchzuführen und sie unter sich hinsichtlich der Empfindlichkeit und der Form der Multiplicatorfunction zu vergleichen; es ist aber vor Allem auch die Verschiedenheit in den mechanischen Schwierigkeiten bei der Herstellung zu berücksichtigen. Da nun diese letzteren bei dem kugelförmigen wohl am geringsten sind, indem sich eine ganz einfache Construction für dasselbe angeben läfst, suchen wir im Folgenden die Theorie desselben aufzustellen, d. h. wir bestimmen das von der festen Stromfläche auf die drehbare ausgeübte Drehungsmoment und ziehen aus dem Resultat einige Schlüsse für die Anwendung des Instruments.

Was die gegenseitige Entfernung der einzelnen Stromkreise betrifft, so setzen wir voraus, dafs auf beiden Kugeln die einzelnen Ströme in der Richtung der Axe, d. h. der durch die Mittelpunkte der Stromkreise gehenden Geraden (die zugleich senkrecht auf der Drehungsaxe steht), gleichweit von einander abstehen. In Bezug auf die Stromrichtung betrachten wir beide Fälle, wenn die *Ströme* in den beiden Halbkugeln *gleich*, und wenn sie *entgegengesetzt gerichtet* sind; im ersten Falle übt dann der Erdmagnetismus eine Wirkung aus.

Wir suchen vorerst das Potential der mit Strömen bedeckten, inneren Kugel auf einen äufseren Punkt mit der magnetischen Masse m'.

Wenn man nach dem Ampère'schen Satz durch jeden Kreisstrom eine auf beiden Seiten mit magnetischer Masse belegte Kugelkappe (immer die kleinere von den beiden möglichen) legt, so ist bekanntlich die magnetische Belegung, wenn $\delta\nu$ die Dicke der Fläche und j die Stromstärke, $\frac{j}{\sqrt{2}}\frac{1}{\delta\nu}$; die Belege der einzelnen Ströme addiren sich und man erhält eine von den beiden Enden der Axe nach der Mitte zu abnehmende Doppelbelegung $m = \frac{j\alpha}{\sqrt{2}}\frac{1}{\delta\nu}\alpha R \cos\vartheta$ (abgesehen vom Zeichen), wenn α die Anzahl der Kreisströme,

welche auf die Längeneinheit der Axe kommen, R der Radius der Kugel und ϑ der Winkel, den der nach dem Oberflächenelement gezogene Radius mit dem positiven Theil der Axe bildet. Wir nehmen die Belegung auf der Halbkugel $H^{(1)}$, welche den positiven Theil der Axe umschliefst, aufsen positiv, innen negativ an, dann ist, wenn E die Entfernung des Oberflächenelements $d\omega$ von dem Punkt m', das Potential derselben auf m':

$$H^{(1)}.m' = m' \int_{H^{(1)}} \left\{ \frac{m.d\omega}{E} - m.d\omega \left(\frac{1}{E} - \delta v . \frac{d\frac{1}{E}}{dR} \right) \right\} = m' \int_{H^{(1)}} m d\omega . \delta v . \frac{d\frac{1}{E}}{dR},$$

wo $\int_{H^{(1)}}$ eine Integration über die Oberfläche der Halbkugel $H^{(1)}$ bedeutet. Es sey nun r der vom Mittelpunkt nach m' gezogene Radius Vector, φ der Winkel der durch die Axe und das Oberflächenelement gelegten Ebene mit der durch die Axe und r gelegten, ϑ' der Winkel, welchen r mit dem positiven Theil der Axe bildet, endlich $\mu = \cos\vartheta$, $\mu' = \cos\vartheta'$; dann ist

$$H^{(1)}.m' = m' \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \int_0^{2\pi}\int_0^1 R^3 d\varphi . \mu d\mu \frac{d\frac{1}{E}}{dR}, \text{ wo}$$

$$E = \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR(\mu . \mu' + \sqrt{1-\mu^2} . \sqrt{1-\mu'^2} . \cos\varphi)}.$$

Wir entwickeln nach Kugelfunctionen und erhalten in bekannter Bezeichnung:

$$H^{(1)}.m' = m' \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \frac{R^2}{r} \int_0^{2\pi}\int_0^1 d\varphi . d\mu . \mu . \sum_{n=0}^{\infty} n \left(\frac{R}{r}\right)^n . Q^n_{(\mu, \mu', \varphi)}$$

$$= m' . 2\pi \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \frac{R^2}{r} \int_0^1 d\mu . \mu . \sum_{n=0}^{\infty} n \left(\frac{R}{r}\right)^n . P^n_{\mu} . P^n_{\mu'}.$$

Nun ist für ungerade n: $\int_0^1 d\mu . \mu . P^n_{\mu} = 0$, mit Ausnahme von $n = 1$, indem $\int_0^1 d\mu . \mu . P^1_{\mu} = \frac{1}{3}$, und für gerade n:

$$\int_0^1 d\mu \,.\, \mu \,.\, P^n_\mu = -(-1)^{\frac{n}{2}} \frac{p_n}{(n-1)(n+2)},$$

wo

$$p_n = \frac{1.3.5\ldots n-1}{2.4.6\ldots n};$$

es ist daher

$$H^{(1)} \,.\, m' = m' \,.\, 2\pi \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \frac{R^2}{r} \Big\{ \frac{1}{3} \frac{R}{r} P^1_\mu$$

$$- \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2n}{(2n-1)(2n+2)} p_{2n} \left(\frac{R}{r}\right)^{2n} . P^{2n}_{\mu'} \Big\}.$$

das constante Glied lassen wir, wie auch im Folgenden überall weg, weil es später bei der Bildung des Drehungsmomentes durch Differenziation doch wegfällt.

Das Potential $H^{(2)} . m'$ der anderen Halbkugel auf m' ist, wenn die Ströme in derselben entgegengesetzt gerichtet sind, (aufsen positive, innen negative Belegung)

$$H^{(2)}(\mu') = H^{(1)}(-\mu'),$$

dagegen, wenn sie gleich gerichtet sind,

$$H^{(2)}(\mu') = H^{(1)}(-\mu'),$$

(aufsen negative, innen positive Belegung); es ist also das Potential $K . m'$ der ganzen Kugel auf m' im Falle gleicher Stromrichtung

$$K . m' = m' . \frac{4\pi}{3} \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \frac{R^3}{r^2} . P^1_{\mu'}$$

und im Falle entgegengesetzter Stromrichtung

$$K . m' = -m' . 4\pi \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \frac{R^2}{r} . \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2n}{(2n-1)(2n+1)} p_{2n} . \left(\frac{R}{r}\right)^{2n} . P^{2n}_{\mu'}.$$

Um das Potential der inneren Kugel auf die äufsere zu bestimmen, verwandeln wir die letztere, ähnlich wie die erstere, in zwei Halbkugeln mit von den Enden der Axe an abnehmender, doppelter magnetischer Belegung. Die Stromrichtung in der den positiven Theil ihrer Axe umschliefsenden, äufseren Halbkugel sey dieselbe, wie in der

entsprechenden inneren Halbkugel, diejenige in der zweiten Halbkugel entweder gleich oder entgegengesetzt. Wenn die Gröfsen m_1, R_1, μ_1, φ_1, $\delta\nu_1$, j_1, α_1 für die äufsere Kugel dieselbe Bedeutung haben, wie m, R, μ, φ, $\delta\nu$, j, α für die innere, wenn ferner Θ der Winkel, den die beiden Axen mit einander bilden, und $M = \cos\Theta$, so ist das Potential der inneren Kugel auf die äufsere im Falle gleicher Stromrichtung:

$$KK_1 = \int\limits_{K_1} \left\{ m_1 . K(R_1) - m_1 . K(R_1 - \delta\nu_1) \right\} = \delta\nu_1 . \int\limits_{K_1} m_1 \left(\frac{dK}{dr}\right)_{R_1},$$

wo $\int\limits_{K_1}$ eine Integration über die äufsere Kugel bedeutet, oder

$$KK_1 = -\frac{8\pi}{3} \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \frac{j_1\alpha_1}{\sqrt{2}} \frac{R^3}{R^3_1} \int\limits_0^{2\pi} \int\limits_{-1}^{+1} R^2_1 . d\varphi_1 . d\mu_1 . R_1 \mu_1 . P^1_{\mu'},$$

oder da

$$\mu' = \mu_1 . M + \sqrt{1 - \mu_1^2} . \sqrt{1 - M^2} . \cos\varphi_1,$$

$$KK_1 = -\frac{16}{3} \pi^2 \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \frac{j_1\alpha_1}{\sqrt{2}} R^3 . \int\limits_{-1}^{+1} d\mu_1 . \mu_1 . P^1_{\mu_1} . P^1_M$$

$$= -\frac{32}{9} \pi^2 \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \frac{j_1\alpha_1}{\sqrt{2}} R^3 . P^1_M$$

$$= -\frac{32}{9} \pi^2 \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \frac{j_1\alpha_1}{\sqrt{2}} R^3 . \cos\Theta.$$

Im Fall entgegengesetzter Stromrichtung haben beide Halbkugeln aufsen positive, innen negative Belegung und das Potential der inneren Kugel auf die eine Halbkugel $H^{(1)}$ wird gleich demjenigen der inneren Kugel auf die andere äufsere $H_1^{(2)}$, und man hat

$$KK_1 = \delta\nu \int\limits_{K_1} m_1 . \left(\frac{dK}{dr}\right)_{R_1} = 2 . \delta\nu \int\limits_{H_1^{(1)}} m_1 . \left(\frac{dK}{dr}\right)_{R_1},$$

oder

$$KK_1 = 8\pi \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \frac{j_1 \alpha_1}{\sqrt{2}} R^2 R_1 \int\limits_0^{2\pi} \int\limits_0^1 d\varphi_1 . d\mu_1 . \mu_1 . \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2n(2n+1)}{(2n-1)(2n+2)} p_{2n} . \left(\frac{R}{R_1}\right)^{2n} . Q^{2n}_{(\mu_1 M_1 \phi_1)}$$

oder

$$KK_1 = -16\pi^2 \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \frac{j_1 \alpha_1}{\sqrt{2}} R^2 R_1 . \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n(2n+1)}{(2n-1)^2 (2n+2)^2} p^2_{2n} . \left(\frac{R}{R_1}\right)^{2n} . P^{2n}_{M}.$$

Die negativen Differentialquotienten nach Θ dieser beiden Potentiale sind bekanntlich die Drehungsmomente, und man hat daher als *Drehungsmoment bei gleicher Stromrichtung*

$$M = -\frac{32}{9} \pi^2 \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \frac{j_1 \alpha_1}{\sqrt{2}} R^3 \sin \Theta$$

und *als Drehungsmoment bei entgegengesetzter Stromrichtung*

$$M' = 16\pi^2 \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \frac{j_1 \alpha_1}{\sqrt{2}} R^2 R_1 . \sqrt{1 - M^2} . \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n(2n+1)}{(2n-1)^2 (2n+2)^2} p^2_{2n} . \left(\frac{R}{R_1}\right)^{2n} . \frac{dP^{2n}}{dM}$$

oder in Zahlen

$$M' = -4{,}5 . \pi^2 \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \frac{j_1 \alpha_1}{\sqrt{2}} \frac{R^4}{R_1} \sin \Theta . \cos \Theta \left\{ \begin{array}{l} 1 + \\ + 0{,}07716 \left(\frac{R}{R_1}\right)^2 (7 \cos^2 \Theta - 3) + \\ + 0{,}01025 \left(\frac{R}{R_1}\right)^4 (77 \cos^4 \Theta - 70 \cos^2 \Theta + 11) + \\ + \ldots\ldots \end{array} \right.$$

Man kann nun auch, statt der Ableitung magnetische Kugelflächen von doppelter, wachsender Belegung zu Grunde zu legen, durch jeden Kreisstrom eine Ebene legen und nach dem Ampère'schen Satz ihn ersetzen durch ein mit Elementarströmen bedecktes Gebiet derselben, bei der inneren Kugel durch eine Kreisfläche, bei der äufseren durch eine unendliche Ebene mit kreisförmigem Ausschnitt, dann die über einander liegenden Elementarströme zu Solenoiden vereinigen und diese durch magnetische Pole ersetzen; man erhält auf diese Weise die beiden Kugeloberflächen, eine durch den Mittelpunkt gelegte, senkrecht zu der Axe der inneren Kugel stehende Fläche eines gröfsten Kreises, eine entsprechende, senkrecht zu der Axe der äufseren Kugel stehende und durch den Mittelpunkt gehende, unendliche Ebene mit kreisförmigem Ausschnitt und zwei an den Spitzen der Axe der äufseren Kugel angelegte Tangentialebenen, sämmtlich einfach mit magnetischer Masse belegt. Die Formeln, welche sich auf diesem Wege für die beiden Drehungsmomente ergeben, stimmen völlig mit den obigen überein.

Unsere Erwartung, die Drehungsmomente im vorliegenden Fall ohne Schwierigkeit genau berechnen zu können, hat sich demnach erfüllt; man kann auch ohne Mühe die Theorie noch weiter verfolgen: statt einer Lage von Kreisströmen auf jeder Kugel mehrere Lagen annehmen, ferner die oben stillschweigend gemachte Voraussetzung, dafs die Kreisströme sehr nahe nebeneinander liegen, fallen lassen, usw.

Was die Convergenz der Reihe für M' betrifft, so ist dieselbe befriedigend, wenn $\frac{R}{R_1}$ nicht nahe gleich 1; im letzteren Fall müssen zur Darstellung von Beobachtungen mehrere Glieder der Reihe berechnet werden.

Der Ausdruck für M zeigt, dafs im Falle gleicher Stromrichtung das Drehungsmoment der Stromwirkung *in möglichst einfacher Weise* abhängt von der Ablenkung, und zwar für beliebig grofse Werthe derselben; ferner aber,

dafs dasselbe völlig unabhängig ist von R_1, dem Radius der äufseren Kugel, so dafs es also in diesem Falle gar keinen Vortheil bringt, die äufsere Kugel möglichst nahe an die innere zu legen. Auch im Falle entgegengesetzter Stromrichtung ist das Drehungsmoment im Wesentlichen abhängig von der Gröfse der inneren Kugel.

Wir betrachten noch die *Verwendung des Instrumentes für die Messung von Strömen durch einfache Ablenkung.*

Als der Stromanziehung entgegenwirkende Kraft wird man jedenfalls, aufser dem Erdmagnetismus im Falle gleicher Stromrichtung, bifilare Aufhängung benutzen und durch dieselbe zugleich den Strom in die innere Kugel einleiten.

Die Einführung von *entgegengesetzter Stromrichtung* wird hauptsächlich bei längere Zeit fortgesetzten Beobachtungen nützlich seyn, indem alsdann die Reduction auf gleiche Kraft des Erdmagnetismus wegfällt, so z. B. bei gröfseren Reihen von Temperaturbeobachtungen mittelst Thermoketten. Die Multiplicatorfunction wird dann ein für allemal bestimmt.

Bei *gleicher Stromrichtung* hat man zwar den Vortheil einer höchst einfachen Multiplicatorfunction, aber den Nachtheil der Einwirkung des Erdmagnetismus. Die horizontale Componente des letzteren läfst sich jedoch durch das Dynamometer selbst durch blofse Umkehrung des Stromes bestimmen, wie auch beim Weber'schen Instrument, während bei allen übrigen Strommessungsapparaten für diese Bestimmung noch ein zweiter Apparat zu Hülfe genommen werden mufs.

Man bringe z. B. die Axe der äufseren Kugel in den magnetischen Meridian, stelle diejenige der inneren Kugel senkrecht darauf und leite durch beide Kugeln den Strom j, so ist im Gleichgewicht

$$-pj^2 . \sin\Theta + qG . \cos\Theta - cHj . \sin\Theta = 0,$$

woraus

$$\cot\Theta = \frac{pj^2 + cHj}{qG};$$

hier ist G das Gewicht der inneren Kugel, H die horizontale Componente des Erdmagnetismus, Θ der Winkel, den die beiden Axen mit einander bilden, und

$$p=\frac{16}{9}\pi^2\alpha^2R^3,\quad c=\tfrac{4}{3}\pi\frac{\alpha}{\sqrt{2}}R^3,$$

und ferner

$$q=\frac{ou}{4L},$$

wenn o und u die Entfernungen resp. zwischen den Aufhängepunkten und zwischen den Befestigungspunkten der Drähte der bifilaren Aufhängung, L ihre Länge. Kehrt man nun den Strom in beiden Kugeln um, so wird

$$\cot g\,\Theta'=\frac{pj^2-cHj}{qG};$$

man hat daher

$$\tfrac{1}{2}(\cot g\,\Theta+\cot g\,\Theta')=\frac{pj^2}{qG}$$

und

$$\tfrac{1}{2}(\cot g\,\Theta-\cot g\,\Theta')=\frac{cHj}{qG}.$$

Die Gröfse qG kann in bekannter Weise für sich bestimmt werden durch Messung der Schwingungsdauer und des Trägheitsmoments der inneren Kugel, wenn keine Ströme dieselbe durchfliefsen; man erhält daher j^2, sowie das Prodnct Hj unmittelbar durch Gewichte ausgedrückt.

Für die Ausführung des kugelförmigen Dynamometers ist wohl die einfachste Construction der Kreisströme auf der Kugeloberfläche die folgende: man walzt dicken Kupferdraht in einen Blechstreifen aus, fertigt eine Holzkugel an von etwas kleinerem Durchmesser, als welchen die Dynameterkugel erhalten soll, steckt eine Axe durch dieselbe, und wickelt nun das Kupferblech spiralig um diese Axe auf, indem man stets die innere Seite desselben an die Holzkugel andrückt; jede Halbkugel wird auf diese Art für sich gewickelt. Die Isolirung bewirkt ein Seidenband, welches der ganzen Länge nach auf dem Kupferstreifen aufgeklebt ist.

Ich hoffe später Gelegenheit zu haben, Messungen zu beschreiben, die mittelst eines solchen Dynamometers angestellt sind.

Hohenheim, im April 1871.

IX. *Ueber die Spectra der Blitze; von Dr. H. Vogel.*

Ein überaus starkes Gewitter, welches am Abend des 2. September mehrere Stunden lang anhielt, gab Gelegenheit Spectra der Blitze genauer zu untersuchen. Die Blitze waren meist Flächenblitze und folgten so schnell auf einander, dafs oft mehrere Secunden lang die Gegend mit Tageshelle erleuchtet schien.

Schon in kleineren Spectroskopen war bei den meisten Blitzen eine grofse Anzahl heller Linien und Banden zu erkennen; besonders hell waren Linien im Grün und Blau und hierunter wieder die Doppellinie des Luftspectrums (500,3 Milliontel Millimeter Wellenlänge) am intensivsten. Im rothen Theil des Spectrums traten bei vielen Blitzen auch recht helle Linien auf.

Mit Hülfe eines gröfseren Spectralapparates, der genauere Messungen zuläfst, gelang es Hrn. Dr. Lohse und mir einige der hellsten Linien zu bestimmen. Der Spalt des Spectroskops war so weit geöffnet, dafs die Natronlinien eben noch getrennt gesehen werden konnten, die Doppellinie des Luftspectrums (500,3 Milliontel Millimeter Wellenlänge) dagegen in eine etwas breite Linie zusammenflofs.

Das Plötzliche der Erscheinung macht die Messung äufserst schwierig, doch wird die Unsicherheit der aus einer Messung abgeleiteten Wellenlänge 0,5 Milliontel Millimeter

nicht überschreiten. Die Beobachtungen ergaben für die Wellenlängen der einzelnen Linien:

	Milliontel-Millimeter	Anzahl d. Beobachtungen	Bemerkungen
1	534,1	1	Schwache Linie
2	518,4	1	Ziemlich helle Linie
3	500,2	5	Sehr helle Linie, vorher eine schwächere
4	486,0	2	helle Linie
5	von 467,3 bis 458,3	2	Breites helles Lichtband.

In der Nähe von *G* befand sich noch ein zweites breites Lichtband. Die Linien im Roth waren zu schwach zur Messung.

Linie 1 ist im Spectrum des Sauerstoffs zu finden, 2, 3 und 5 sind identisch mit Linien des Spectrums, welches man erhält, wenn man den elektrischen Funken durch atmosphärische Luft schlagen läfst. Linie 4 coïncidirt mit einer hellen Linie des Wasserstoffs ($H\beta$).

Durch diese Messungen dürfte die zu erwartende Identität des Spectrums der Blitze, mit dem durch gewöhnliche elektrische Entladungen in der Luft erzeugten Funkenspectrum, als nachgewiesen zu betrachten seyn. Die Sauerstoff- und Wasserstofflinie läfst auf eine Zersetzung des in der Atmosphäre enthaltenen Wasserdampfs durch den Blitz schliefsen.

Nicht alle Blitze gaben übrigens dieses Linienspectrum; bei einigen erschienen die hellen Linien auf continuirlichem Grunde, in dem alle Farben des Spectrums vertreten waren; bei andern war nur ein continuirliches Spectrum ohne Linien zu erkennen. Die Blitze, welche ein Linienspectrum zeigten, waren noch darin verschieden, dafs bei einigen helle Linien bis ins Roth des Spectrums sich erstreckten, bei andern nur in Grün und Blau Linien zu erkennen waren.

Bothkamp-Sternwarte 1871, Sept. 11.

X. *Verschiebung der Spectrallinien unter Wirkung der Temperatur des Prismas; von Hrn. Blaserna.*

(*Bibl. univ. Aout* 1871. Briefliche Mittheilung an Hrn. E. Gautier.)

Noch theile ich Ihnen eine Thatsache mit, die für die Spectroskopie nicht unwichtig ist. Als ich das Sonnenspectrum durch ein Schwefelkohlenstoff-Prisma betrachtete, gewahrte ich, dafs sich die Fraunhofer'sche Linien durch kleine Temperaturveränderungen beträchtlich verschoben. Diese Thatsache ist für Flüssigkeiten nicht neu; sie wurde schon im Laboratorium von Verdet beobachtet. Und was den Brechungsindex betrifft, so weifs man längst, dafs er sich mit der Temperatur ändert.

Allein für die starren Körper hat man im Allgemeinen angenommen, dafs diese Aenderungen unbedeutend seyen. Ich hatte also die Idee mit der für die Spectroskopie wichtigsten Substanz zu operiren und bediente mich eines Flintglasprismas von Duboscq. Die Verschiebungen der Linien sind hier viel schwächer, jedoch deutlich sichtbar. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man das Prisma im Sonnenschein erhitzt, es dann rasch in das im Schatten stehende Spectroskop versetzt, und auf irgend eine Linie einstellt. In dem Maafse als das Prisma erkaltet, verschiebt sich die Linie, und zwar beim Glase so, dafs die *Ablenkung mit sinkender Temperatur zunimmt*, während beim Schwefelkohlenstoff das Gegentheil stattfindet. Wenn die Temperatur des Prismas nicht gleichförmig ist, trüben sich die Fraunhofer'schen Linien und werden wenig sichtbar.

Bei meinem Flintglasprisma von 60° habe ich die Verschiebungen der Doppellinie des Natriums gemessen; allein die Messungen umspannten nur ein kleines Temperatur-Intervall. Um Ihnen eine Idee von unserem Klima zu geben, will ich Ihnen sagen, dafs ich sechs Wochen lang, wäh-

rend ich die günstigsten Stunden des Tages und der Nacht wählte, kein gröfseres Intervall als höchstens $5\frac{1}{2}$ Grad erhalten konnte. Als ich indefs ein vortreffliches Theodolith-Spectrometer von Starke in Wien anwandte, welches Messungen bis auf eine Secunde gestattet, konnte ich ermitteln, dafs sich die Linie D um 3″ für einen Centigrad verschiebt. Diese Verschiebung ist ziemlich stark, da der Abstand zwischen D und D' in meinem Apparat 12″ beträgt. Es folgt daraus, dafs eine Veränderung von 4° C. hinreicht, um D an den Ort von D' zu versetzen. Diefs ist für die Spectroskopie eine um so gröfsere Fehlerquelle, als man leicht in sie verfällt, wenn man z. B. eine in vollem Sonnenschein gemachte Beobachtung mit einer im Schatten angestellten vergleicht, oder eine am Mittag gemachte mit einer bei Nacht oder des Morgens angestellten.

Es giebt also nur eine einzige gute Methode der spectroskopischen Vergleichung, nämlich die Superposition der Spectren. In anderen Fällen mufs man sein Spectroskop graduiren und oft die Temperatur bestimmen, was schwierig ist, wenn man z. B. die Sonne beobachtet. Aus diesem Grunde bedarf mehr als eine spectroskopische Messung der Wiederholung.

XI. *Gefärbte Gelatinblättchen als Objecte für das Spectroskop; von E. Lommel.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Sitzungsber. d. phys. med. Gesellsch. zu Erlangen, Juli 1871.)

Um bei der Demonstration der Absorptionserscheinungen löslicher Farbstoffe die Umständlichkeit der Anwendung von Lösungen in Glasgefäfsen zu vermeiden, gebrauche ich *Gelatinblättchen*, welche mit den betreffenden Farbstoffen gefärbt sind. Dieselben werden, um sie vor Abnutzung,

Luft und Staub zu schützen, zwischen zwei farblose Glasplättchen gefafst, und erweisen sich selbst bei empfindlichen Farbstoffen als vollkommen haltbar. Man kann sich auf diese Weise eine compendiöse Sammlung der verschiedensten Farbstoffe anlegen, welche zur Demonstration stets zur Hand sind, sey es, dafs man das Absorptionsspectrum objectiv entwerfen, oder mittelst des Spektroskops subjectiv beobachten will. Man ist damit z. B. jederzeit im Stande, die Veränderungen vorzuzeigen, welche das Spectrum des Blutfarbstoffs durch verschiedene Agentien erfährt, ohne die zeitraubenden Operationen mit frischem Blute anstellen zu müssen.

Die Aenderungen des Absorptionsspectrums für immer dickere Schichten des farbigen Mittels lassen sich rasch und bequem darstellen, indem man eine immer gröfsere Anzahl von Gelatinblättchen gleicher Dicke und gleich intensiver Färbung auf einander schichtet. Die Erscheinungen einer keilförmigen Schicht kann man nachahmen, indem man eine gröfsere Anzahl schwach gefärbter Blättchen treppenartig über einander legt.

Die Herstellung völlig homogener und durchsichtiger Gelatinblättchen gelingt selbst mit Farbstoffen, welche zwar in Alkohol, nicht aber in Wasser, löslich sind, wie z. B. Anilinfarben und Chlorophyll. Die Chlorophyllgelatin giebt jedoch nicht das Spectrum der alkoholischen Chlorophyll*lösung*, welche zur Färbung der wässerigen Gelatinlösung verwendet wurde, sondern dasjenige des *festen* Chlorophylls, wie es lebende Pflanzenblätter im durchfallendem Lichte zeigen. Bei andern Farbstoffen habe ich einen solchen Unterschied im Spectrum des in der Gelatine fest gewordenen Farbstoffs gegenüber seiner Lösung nicht bemerken können.

XII. *Notiz zur Kenntnifs der Phosphorescenz durch Temperaturerhöhung; von A. Forster.*

In den Berliner Berichten über die Fortschritte der Physik, Jahrgang 1866 S. 206, fand ich ein kurzes Referat der Arbeit von Wyrouboff über die färbenden Substanzen des Flufsspathes, nach welcher Wyrouboff die Phosphorescenz des Flufsspathes als von der Zusammensetzung beigemengter organischer Substanz abhängig erklärt.

Das kurze, entschiedene Aussprechen dieser *total irrigen* Meinung veranlafste mich die Sache näher zu prüfen und zunächst die Originalarbeit zu studiren.

Hr. Wyrouboff hat in seiner Arbeit als färbende Substanzen der Flufsspäthe Kohlenwasserstoffe nachgewiesen und sagt bei Besprechung des Flufsspathes von Wölserndorff wörtlich:

» *La phosphorescence est très-intense dans la fluorine de Welsendorff, mais elle cesse immédiatement après la décoloration, comme dans toutes les fluorines, du reste* «.

» *Il faut en conclure, nécessairement, que le phénomène dépend uniquement de la matière organique* «.

Unter den Schlüssen, welche Wyrouboff aus seiner Arbeit zieht, findet sich auch;

» 4⁰ *Que la phosphorescence n'est que le résultat de la décomposition de la matière colorante et n'appartient pas au fluorure da calcium lui-même.* «

Schon Seebeck und nach ihm mehrere Physiker sind entgegengesetzter Meinung, indem dieselben die Fähigkeit beim Erhitzen zu phosphoresciren als in der Molecularstructur der betreffenden Substanzen bedingt ansehen.

Nach meinen Erfahrungen und meiner Ueberzeugung mufs ich die von Wyrouboff so bestimmt ausgesprochene Behauptung für vollkommen irrig erklären und sehe mich daher, um zu verhüten, dafs diese Meinung unangefochten

in Lehrbücher übergehe und sich so in der Wissenschaft festsetze, veranlafst, deren Unhaltbarkeit im Folgenden nachzuweisen.

1) Zunächst ist es mir unbegreiflich wie W. aus den Ergebnissen seiner eigenen Arbeit den angeführten Schlufs ziehen konnte. **Wyrouboff** hat acht Flufsspathproben untersucht und die Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in denselben bestimmt. Von diesen acht Proben waren drei stark phosphorescirend, drei schwach — sehr schwach phosphorescirend, eine Probe phosphorescirte nur an den gefärbten Theilen und die letzte farblose Probe gar nicht.

Die letzte farblose Probe: *Fluorine blanche du Cumberland*: erschien in grofsen vollkommen durchsichtigen Krystallen, enthielt keine organische Substanz und phosphorescirte auch nicht durch Erhitzen.

Diese Probe, für sich allein betrachtet, scheint **Wyrouboff's** Ansicht zu bestätigen. Es ist aber bekannt, dafs es farblose wasserklare Flusspäthe giebt, denen die Fähigkeit durch Erhitzen zu phosphoresciren in *ausgezeichneter Weise* zukommt. Ich selbst besitze derartige Flusspäthe und bin gern bereit Hrn. **Wyrouboff** oder jedem sich für den Gegenstand Interessirenden Proben davon zu übersenden. Auf der andern Seite besitze ich sehr stark gefärbte Flufsspäthe, denen nur ein geringes Leuchtvermögen innewohnt.

Die Unabhängigkeit des Phosphorescenzvermögens von dem Gehalt an organischer Substanz ergiebt sich sehr auffallend durch Vergleichung der drei stark phosphorescirenden mit den drei schwach phosphorescirenden Proben **Wyrouboff's**.

I. Stark phosphorescirende Flufsspäthe.

	Gehalt an $C+H$.
Fluorine de Welsendorff	0,0208 Proc.
Fluorine verte du Beaujolais . . .	0,0120 »
Fluorine dichroique du Cumberland	0,0110 »
Mittel	0,0146 Proc.

II. Schwach — sehr schwach phosphorescirende Flufsspäthe.

	Gehalt an $C + H$.
Fluorine jaune de Durham . . .	0,0098 Proc.
Fluorine violette de Schneeberg . .	0,0182 »
Fluorine bleue de Lichtenberg . .	0,0174 »
Mittel	0,0185 Proc.

Wie man sieht ist der Gehalt an organischer Substanz im Mittel in den schwach phosphorescirenden Flufsspäthen sogar gröfser als in den stark phosphorescirenden.

2) Die Untersuchungen von Canton, Seebeck, Dessaignes, Pearsall[1]) haben gezeigt, dafs man Flufsspäthen, deren Phosphorescenzvermögen durch zu starkes Erhitzen zerstört worden ist, dieses Vermögen durch einige Entladungen einer Leydener Flasche wieder ertheilen kann. Diese Versuche habe ich wiederholt und bestätigt gefunden. Da hier natürlich den Flufsspäthen keine organische Substanzen zugeführt werden, so beweist schon dieser einzige Versuch unbestreitbar das Irrthümliche der Ansicht Wyrouboff's.

XIII. *Bemerkung, die Fluorescenz betreffend; von J. Obermann.*

Im 5. Hefte dieses Jahrganges der Annalen versucht Hr. E. Lommel die Fluorescenzerscheinung auf mechanische Principien zurückzuführen. Bei dieser Theorie bleibt aber folgendes unerklärlich: Wenn die Molecüle der fluorescirenden Substanz auf eine gewisse Anzahl einfacher pendelartiger Schwingungen abgestimmt sind: wie kommt es, dafs das Fluorescenzlicht ein continuirliches Spectrum liefert, während nach dieser Annahme das Spectrum aus einzelnen hellen Linien bestehen müfste, auch wenn man dazu noch die sogenannten Differenztöne nimmt? Es müfste das Molecül auf eine unendliche Anzahl unendlich nahe liegender Töne abgestimmt seyn, und dieselben gleichzeitig schwingen, was doch schwer denkbar ist.

Wien 1. August 1871.

1) Pogg. Ann. Bd. 22, S. 567.

Fig. 7.

Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.

9.

10.

11.



